

CLAIMS

[Claim(s)]

1. It is a compound cathode for using it in a chemical cell. : (a) It is electrical activity sulfur content cathode material, here -- this -- electrical activity sulfur content cathode material including a polysulfide portion of formula- S_m^- in the oxidation state, sulfur content cathode material; whose m is three or more integers here, and (b) -- it being an electrical activity transition metal chalcogenide constituent, and, this -- wrapping electrical activity sulfur content cathode material entirely -- and -- this -- transportation of an anionic reduction product of electrical activity sulfur content cathode material is delayed. a transition metal chalcogenide constituent is included -- this -- an electrical activity transition metal chalcogenide constituent -- formula: electrical activity $M_jY_k(OR)_l$ transition metal chalcogenide is included -- here: M is a transition metal --;

Respectively, Y is the same or is oxygen, sulfur, or selenium in difference.;

R is an organic group and they are the same or difference respectively.;

j is an integer of the range of 1 to 12.;

k is the number of the ranges of 0 to 72.;

l is the number of the ranges of 0 to 72.;

However, a compound cathode whose k and l are not 0 simultaneously.

2. It is a compound cathode given in Claim 1 -- j is an integer of the range of 1 to 6 --;

A compound cathode whose k is the number of the ranges of 0 to 13 and whose; and l are the number of the ranges of 0 to 18.

3. Compound cathode according to claim 1 chosen from group which transition metal of said electrical activity transition metal chalcogenide becomes from Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Hf, Ta, W, Re, Os, and Ir.

Said electrical activity transition metal chalcogenide 4. TiS_2 , The compound cathode according to claim 3 chosen from a group which consists of Cr_2S_3 , MoS_2 , $MoSe_2$, MnS_2 , NbS_2 , VS_2 , V_2S_5 , WS_2 , and $V_2O_3S_3$.

5. Compound cathode according to claim 3 whose Y is oxygen.

Said electrical activity transition metal chalcogenide 6. MoO_2 , MnO_2 , NbO_5 , V_2O_5 , WO_3 , The compound cathode according to claim 4 chosen from a group which consists of MoO_3 , Ta_2O_5 , $V_2O_4.5(OCH(CH_3)_2)_{0.5}$, and $V_2O_{4.5}$.

7. the compound cathode according to claim 1 chosen from a group which consists of an alkyl group, an aryl group, an arylated alkyl group, an alkanone group, an alcohol group, and an alkoxy group in which l is larger than zero and said organic group contains 18 carbon from : of one each.

8. l is larger than zero and said organic group : Methyl, ethyl, propyl, Isopropyl, butyl, isobutyl, the third class butyl, pentyl, isopentyl, Hexyl, octyl, ethylhexyl, isooctyl, dodecyl, cyclohexyl, The compound cathode according to claim 1 chosen from decahydronaliumnaphthyl, phenyl, methylphenyl, ethylphenyl, hexylphenyl, dodecylphenyl, isopropylphenyl, benzyl, phenylethyl, naphthyl, acetyl, and a

group that consists of aceto ASECHIRONETO.

9. It is a compound cathode given in Claim 1. : M is chosen from V, Nb, Cr, Mo, Mn, and a group that consists of W and Ta.;

Y is oxygen.;

R: It is chosen from ethyl, isopropyl, butyl, acetyl, and a group that consists of acetylacetonate.;

j is an integer of the range of 1 to 6.;

The compound cathode according to claim 1 whose k is the number of less than one to 14 ranges and whose; and l are about 1.5 or less.

10. The compound cathode according to claim 1 whose transition metal of said electrical activity transition metal chalcogenide is V.

11. The compound cathode according to claim 10 whose Y is oxygen.

12. The compound cathode according to claim 11 in which said electrical activity transition metal chalcogenide is vanadium oxide.

13. The compound cathode according to claim 11 containing xerogel in which said electrical activity transition metal chalcogenide constituent contains aerogel containing vanadium oxide or vanadium oxide.

14. The compound cathode according to claim 12 in which said electrical activity transition metal chalcogenide is V_2O_5 .

15. The compound cathode according to claim 10 in which said electrical activity transition metal chalcogenide is a vanadium alkoxide.

16. The compound cathode according to claim 10 in which said electrical activity transition metal chalcogenide is vanadium oxide isopropoxide.

17. The compound cathode according to claim 1 with which said electrical activity transition metal chalcogenide exists in said compound cathode in quantity from 2 % of the weight to 70 % of the weight.

18. The compound cathode according to claim 1 with which said electrical activity transition metal chalcogenide exists in said compound cathode in quantity from 5 % of the weight to 50 % of the weight.

19. The compound cathode according to claim 1 with which said electrical activity transition metal chalcogenide exists in said compound cathode in quantity from 5 % of the weight to 40 % of the weight.

20. The compound cathode according to claim 1 containing aerogel containing electrical activity transition metal chalcogenide constituent [said / electrical activity] transition metal chalcogenide or xerogel.

21. said electrical activity transition metal chalcogenide constituent -- said electrical activity sulfur content cathode material -- this -- being impregnated into an electrical activity transition metal chalcogenide constituent -- this -- the compound cathode according to claim 1 which wraps electrical activity sulfur content cathode material entirely.

22. The compound cathode according to claim 1 with which said electrical activity transition metal

chalcogenide constituent exists as a volume phase of an outside surface of said electrical activity sulfur content cathode material.

23. It is a compound cathode given in Claim 1. : It is the first coating on (a) electrical conductivity substrate, A compound cathode which is the second coating on first coating., and the (b) this first coating containing said electrical activity sulfur content cathode material, and includes the second coating containing said electrical activity transition metal chalcogenide constituent.

24. The compound cathode according to claim 23 with which said second coating contains more said electrical activity transition metal chalcogenides than $2.5\text{g} / \text{m}^2$.

25. The compound cathode according to claim 1 with which said quality of a sulfur inclusion contains elementary sulfur.

26. The compound cathode according to claim 1 with which said quality of a sulfur inclusion contains a carbon sulfur polymer substance.

27. The compound cathode according to claim 26 in which said quality of a sulfur inclusion is a carbon sulfur polymer substance and whose m of a polysulfide portion of this carbon sulfur polymer substance is six or more integers here.

28. The compound cathode according to claim 26 with which a polymer skeleton chain of said carbon sulfur polymer substance contains a conjugate segment.

29. The compound cathode according to claim 26 in which said polysulfide partial- S_m - is carrying out the covalent bond to a side group of a polymer skeleton chain of said carbon sulfur polymer substance with an end sulfur atom of one of these, or both.

30. The compound cathode according to claim 26 with which said polysulfide partial- S_m - is incorporated by covalent bond of an end sulfur atom of this polysulfide portion into a polymer skeleton chain of said carbon sulfur polymer substance.

31. The compound cathode according to claim 26 containing sulfur in which said carbon sulfur polymer substance exceeds 75 % of the weight.

32. The compound cathode according to claim 1 which contains further one sort or a substance beyond it chosen from a group which consists of a binder, an electrolyte, and a conductive additive agent.

33. Polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, ethylene propylene diene rubber, The compound cathode according to claim 1 which contains further one sort or a binder beyond it chosen from polyethylene oxide, UV curing nature acrylate, UV curing nature methacrylate, and a group that consists of UV curing nature divinyl ether.

34. The compound cathode according to claim 1 which contains further one sort or a conductive additive agent beyond it chosen from conductive carbon, black lead, a metallic foil, a metal powder, and a group that consists of conductive polymer.

35. It is a preparing method of a compound cathode given in any 1 paragraph of 34 from Claim 1. : (a) A process which dissolves or distributes said electrical activity transition metal chalcogenide in a liquid medium;

(b) A process of adding said electrical activity sulfur content cathode material to a constituent

obtained from a process (a);

(c) mixing a constituent obtained from a process (b) -- this -- process; which dissolves or distributes electrical activity sulfur content cathode material

(d) A process of carrying out the cast of the constituent obtained from a process (c) on a suitable substrate, or a process of molding a constituent obtained from a process (c);

(e) How to include a process of heating arbitrarily compound cathode structure of process; and (f) process (e) of removing some or all of a fluid from a constituent obtained from a process (d), and providing solid compound cathode structure, to temperature of not less than 100 °C.

36. It is a preparing method of a compound cathode given in any 1 paragraph of 34 from Claim 1. : (a) A process which dissolves or distributes said electrical activity transition metal chalcogenide in a liquid medium;

(b) A process of adding said electrical activity sulfur content cathode material to a constituent obtained from a process (a);

(c) mixing a constituent obtained from a process (b) -- this -- process; which dissolves or distributes electrical activity sulfur content cathode material

(d) contacting a constituent obtained from a process (c) to a gelling agent -- sol -- process; which forms -****

(e) A process of carrying out the cast of the constituent obtained from a process (d) on a suitable substrate, or a process of molding a constituent obtained from a process (d);

(f) How to include a process of heating arbitrarily compound cathode structure of process; and (g) process (f) of removing some or all of a fluid from a constituent obtained from a process (e), and providing solid compound cathode structure, to temperature of not less than 100 °C.

37. It is a preparing method of a compound cathode given in any 1 paragraph of 34 from Claim 1. : (a) A process which dissolves said electrical activity transition metal chalcogenide into a liquid medium;

(b) A process which contacts a constituent obtained from a process (a) to a gelling agent;

(c) A process of adding said electrical activity sulfur content cathode material to a constituent obtained from a process (b);

(d) mixing a constituent obtained from a process (c) -- this -- process; which dissolves or distributes electrical activity sulfur content cathode material

(e) A process of carrying out the cast of the constituent obtained from a process (d) on a suitable substrate, or a process of molding a constituent obtained from a process (d);

(f) How to include a process of heating arbitrarily compound cathode structure of process; and (g) process (f) of removing some or all of a fluid from a constituent obtained from a process (e), and providing solid compound cathode structure, to temperature of not less than 100 °C.

38. It is a preparing method of a compound cathode given in any 1 paragraph of 34 from Claim 1. : (a) A current collector board is coated with a constituent containing said electrical activity sulfur content cathode material, And a process of drying or stiffening this constituent and forming an electrical activity solid cathode layer on this current collector board;

(b) A process which dissolves or distributes said electrical activity transition metal chalcogenide in a

liquid medium;

(c) a constituent obtained from a process (b) -- this -- coating an electrical activity cathode layer, drying and stiffening this constituent -- this -- an outside surface of an electrical activity cathode layer is covered -- this -- a method of including a process of forming a solid layer of an electrical activity transition metal chalcogenide constituent.

39. It is a preparing method of a compound cathode given in any 1 paragraph of 34 from Claim 1.: (a) A current collector board is coated with a constituent containing said electrical activity sulfur content cathode material, And a process of drying or stiffening this constituent and forming an electrical activity solid cathode layer on this current collector board;

(b) A process which dissolves or distributes said electrical activity transition metal chalcogenide in a liquid medium;

(c) contacting a constituent obtained from a process (b) to a gelling agent -- it -- sol -- a constituent obtained from process; and (d) process (c) of forming -**** -- this -- an electrical activity cathode layer, [coat and] and -- drying or stiffening this constituent -- this -- an outside surface of an electrical activity cathode layer is covered -- this -- a method of including a process of forming a solid layer of an electrical activity transition metal chalcogenide constituent.

40. It is a current generating cell, The (a) anode;

(b) A current generating cell which contains an electrolyte between a compound cathode [of a description],, and (c) this anode, and this compound cathode in any 1 paragraph of 34 from Claim 1.

41. The cell according to claim 40 which said cell shows a rise exceeding 150mAh per said 1g of electrical activity transition metal chalcogenide of the amount of specific volume to the amount of specific volume of said electrical activity sulfur content cathode material.

42. The cell according to claim 40 which said cell shows a rise exceeding 200mAh per said 1g of electrical activity transition metal chalcogenide of the amount of specific volume to the amount of specific volume of said electrical activity sulfur content cathode material.

43. The cell according to claim 40 which said cell shows a rise exceeding 300mAh per said 1g of electrical activity transition metal chalcogenide of the amount of specific volume to the amount of specific volume of said electrical activity sulfur content cathode material.

Said anode 44. :lithium metal, a lithium aluminum alloy, The cell according to claim 40 containing one sort or a substance beyond it chosen from a group which consists of a lithium tin alloy, lithium intercalation carbon, lithium intercalation black lead, a calcium metal, aluminum metals, sodium metal, and a sodium alloy.

45. Said electrolyte. : The cell according to claim 40 containing one sort or a substance beyond it chosen from a group which consists of a liquid electrolyte, a gel polymer electrolyte, and a solid polymer electrolyte.

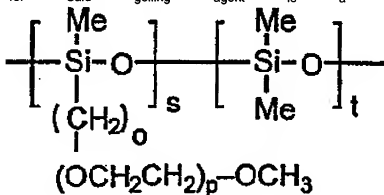
46. Said electrolyte. : (a) polyether, polyethylene oxide, Polyimide, polyphosphazene, polyacrylonitrile, a polysiloxane, polyether graft-ized polysiloxane; -- derivative [of them]; -- copolymer [of them]; -- bridge construction or network structure; -- one sort or solid polymer electrolyte [beyond it]; and the (b)1 sort, or ionicity electrolyte salt beyond it chosen from a group which consists of a blend of them is

included. [of them] The cell according to claim 40.

47. Said electrolyte. : (a) polyethylene oxide, polypropylene oxide, Polyacrylonitrile, a polysiloxane, polyimide, polyether, Sulfonation polyimide, a perfluoro-ized film, a divinylpolyethylene glycol, polyethylene-glycols bis- (methyl acrylate) and polyethylene-glycols bis(methyl methacrylate); – derivative [of them]; – copolymer [of them]; – bridge construction or network structure; – substance [beyond one sort chosen from a group which consists of a blend of them, or it]; [of ** and others]

(b) Ethylene carbonate, propylene carbonate, N-methylacetamide, Acetonitrile, sulfolane, a polyethylene glycol, 1,3-dioxane, Glyme, a siloxane, and an ethylene oxide graft-ized siloxane; the cell according to claim 40 containing gelling agent [beyond one sort or it]; and the (c)1 sort, or ionicity electrolyte salt beyond it chosen from a group which consists of a blend of them.

48. Said gelling agent is a following formula. :



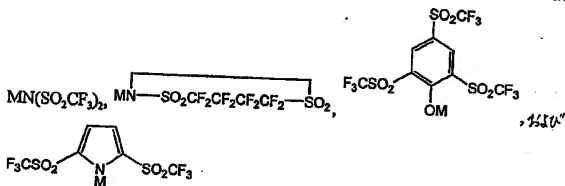
It comes out, and it is a substance expressed and o is one or more integers here.;

p is 0 or more and less than about 30 integer --; -- and -- The cell according to claim 47 whose ratio t/s is zero or more.

49. Said electrolyte. : (a) ethylene carbonate, propylene carbonate, N-methylacetamide, acetonitrile, sulfolane, a polyethylene glycol, 1,3-dioxolane, glyme, a siloxane, and an ethylene oxide graft-ized siloxane; the cell according to claim 40 containing electrolytic solvent [beyond one sort or it]; and the (b)1 sort, or ionicity electrolyte salt beyond it chosen from a group which consists of a blend of them.

50. Said electrolyte,

MClO_4 , MA_3F_6 , MSO_3CF_3 , MSO_3CH_3 , MBF_4 , MB(Ph)_4 , MPF_6 , $\text{MC(SO}_2\text{CF}_3)_3$,



(It is here and M is Li or Na)

The cell according to claim 40 containing one sort or ionicity electrolyte salt beyond it chosen from a group, ** and others.

51. It is a formation method of a current generating cell. : A process of providing the (a) anode;
- (b) How to include a process of putting an electrolyte between process; which provides any 1 paragraph of 34 with a compound cathode of a description from Claim 1 and a (c) this anode, and this compound cathode.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表2000-511342

(P2000-511342A)

(43)公表日 平成12年8月29日(2000.8.29)

(51)Int.Cl. ⁷		識別記号	F I	チャート(参考)
H 0 1 M	4/60		H 0 1 M	4/60
	4/02			4/02
	4/04			C
	4/58			4/04
	10/40			A
				4/58
				10/40
				B
		審査請求	未請求	予備審査請求 有 (全 71 頁)
(21)出願番号		特願9-542782	(71)出願人	
(86) (22)出願日		平成9年5月21日(1997.5.21)	モルテック コーポレーション	
(85)審判文提出日		平成10年11月20日(1998.11.20)	アメリカ合衆国 アリゾナ 85747-9108,	
(86)国際出願番号		PCT/US97/08794	ツーソン, エス. リタ ロード 9000, ビ	
(87)国際公開番号		WO97/44840	ルディング 061	
(87)国際公開日		平成9年11月27日(1997.11.27)	(72)発明者	
(31)優先権主張番号		60/018,115	ムカージー, シヤマ ビー,	
(32)優先日		平成8年5月22日(1996.5.22)	アメリカ合衆国 アリゾナ 85749, ツー	
(33)優先権主張国		米国(US)	ソン, エス. パニオン ツリー ドライブ	
			4515	
			(72)発明者	
			スコセイム, テージェ エイ,	
			アメリカ合衆国 アリゾナ 85718, ツー	
			ソン, エス. カセドラル ロック プレイ	
			ス 7080	
			(74)代理人	
			弁理士 山本 秀策	

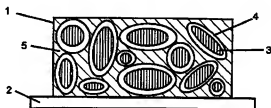
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合カソード、新規複合カソードを含む化学電池、およびそれらを製造するプロセス

(57)【要約】

本発明は化学電池における使用に適した複合カソードに関する。このカソードは：(a)電気活性な硫黄含有カソード物質であって、ここで該電気活性な硫黄含有カソード物質がその酸化状態において式-S_m-のポリスルフィド部分を含み、ここでmが3以上の整数である、硫黄含有カソード物質；および(b)電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物であって、上記電気活性な硫黄含有カソード物質を被包し、そして上記電気活性な硫黄含有カソード物質のアニオン性還元生成物の輸送を遅延させる、遷移金属カルコゲニド組成物を含む。この電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物は式M₁Y₁(OR)₁の電気活性な遷移金属カルコゲニドを含み、ここで：Mは遷移金属であり；Yは各々、同一または相異なり、酸素、硫黄、またはセレンであり；Rは有機基であり、そして各々、同一または相異なり；jは1から12の範囲の整数であり；kは0から72の範囲の数であり；lは0から72の範囲の数であり；ただし、kとlが同時に0であることはない。本発明はまた、そのような複合カソード、そのような複合カソードを含む電池、およびそのような電池を作

FIG. 1



【特許請求の範囲】

1. 化学電池において使用するための複合カソードであって：

(a) 電気活性な硫黄含有カソード物質であって、ここで該電気活性な硫黄含有カソード物質がその酸化状態において式- S_m -のポリスルフィド部分を含み、ここで m が3以上の整数である、硫黄含有カソード物質；および

(b) 電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物であって、該電気活性な硫黄含有カソード物質を被包し、そして該電気活性な硫黄含有カソード物質のアニオン性還元生成物の輸送を遅延させる、遷移金属カルコゲニド組成物を含み、該電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物が式：



の電気活性な遷移金属カルコゲニドを含み、

ここで：

Mが遷移金属であり；

Yが各々、同一または相異なり、酸素、硫黄、またはセレンであり；

Rが有機基であり、そして各々、同一または相異なり；

jが1から12の範囲の整数であり；

kが0から72の範囲の数であり；

lが0から72の範囲の数であり；

ただし、kとlとが同時に0であることはない、

複合カソード。

2. 請求項1に記載の複合カソードであって、

jが1から6の範囲の整数であり；

kが0から13の範囲の数であり；そして、

lが0から18の範囲の数である、

複合カソード。

3. 前記電気活性な遷移金属カルコゲニドの遷移金属が、

Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Hf、Ta、W

Re、Os、およびIrからなる群から選択される、請求項1に記載の複合カソード。

4. 前記電気活性な遷移金属カルコゲニドが、

TiS_2 、 Cr_2S_3 、 MoS_2 、 $MoSe_2$ 、 MnS_2 、 NbS_2 、 VS_2 、 V_2S_3 、 WS_2 、および $V_2O_3S_3$ からなる群から選択される、請求項3に記載の複合カソード。

5. Yが酸素である、請求項3に記載の複合カソード。

6. 前記電気活性な遷移金属カルコゲニドが、

MoO_2 、 MnO_2 、 NbO_3 、 V_2O_3 、 WO_3 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 V_2O_4 、 $(COCH(CH_3)_2)_n$ 、および V_2O_4 からなる群から選択される、請求項4に記載の複合カソード。

7. 1が0より大きく、そして前記有機基が：各々1個から18個の炭素を含む、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルカノン基、アルカノール基、およびアルコキシ基からなる群から選択される、請求項1に記載の複合カソード。

8. 1が0より大きく、そして前記有機基が：

メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、三級ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、オクチル、エチルヘキシル、イソオクチル、ドデシル、シクロヘキシル、デカヒドロナフチル、フェニル、メチルフェニル、エチルフェニル、ヘキシルフェニル、ドデシルフェニル、イソプロピルフェニル、ベンジル、フェニルエチル、ナフチル、アセチル、およびアセトアセチロネートからなる群から選択される、請求項1に記載の複合カソード。

9. 請求項1に記載の複合カソードであって：

Mが、V、Nb、Cr、Mo、Mn、W、およびTaからなる群から選択され；

Yが酸素であり；

Rが：

エチル、イソプロピル、ブチル、アセチル、およびアセチルアセトネートか

らなる群から選択され；

jが1から6の範囲の整数であり；

kが1から14未満の範囲の数であり；そして

1が約1.5以下である、

請求項1に記載の複合カソード。

10. 前記電気活性な遷移金属カルコゲニドの遷移金属がVである、請求項1に記載の複合カソード。

11. Yが酸素である、請求項10に記載の複合カソード。

12. 前記電気活性な遷移金属カルコゲニドが酸化バナジウムである、請求項1に記載の複合カソード。

13. 前記電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物が、酸化バナジウムを含むエーロゲルまたは酸化バナジウムを含むキセロゲルを含む、請求項11に記載の複合カソード。

14. 前記電気活性な遷移金属カルコゲニドが V_2O_5 である、請求項12に記載の複合カソード。

15. 前記電気活性な遷移金属カルコゲニドがバナジウムアルコキシドである、請求項10に記載の複合カソード。

16. 前記電気活性な遷移金属カルコゲニドが酸化バナジウムイソプロポキシドである、請求項10に記載の複合カソード。

17. 前記電気活性な遷移金属カルコゲニドが前記複合カソード中に2重量%から70重量%までの量で存在する、請求項1に記載の複合カソード。

18. 前記電気活性な遷移金属カルコゲニドが前記複合カソード中に5重量%から50重量%までの量で存在する、請求項1に記載の複合カソード。

19. 前記電気活性な遷移金属カルコゲニドが前記複合カソード中に5重量%から40重量%までの量で存在する、請求項1に記載の複合カソード。

20. 前記電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物が電気活性な遷移金属カルコゲニドを含むエーロゲルまたはキセロゲルを含む、請求項1に記載の複合カソード。

21. 前記電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物が、前記電気活性な硫黄含有カソード物質を該電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物中に含浸することによって、該電気活性な硫黄含有カソード物質を被包する、請求項1に記載の複合カソード。

22. 前記電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物が¹、前記電気活性な硫黄含有カソード物質の外表面の界面層として存在する、請求項1に記載の複合カソード。

23. 請求項1に記載の複合カソードであって：

(a) 電気伝導性基材上の第一コーティングであって、前記電気活性な硫黄含有カソード物質を含む、第一コーティング：および

(b) 該第一コーティング上の第二コーティングであって、前記電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物を含む、第二コーティングを含む、複合カソード。

24. 前記第二コーティングが¹、前記電気活性な遷移金属カルコゲニドを2.5g/m²より多く含む、請求項23に記載の複合カソード。

25. 前記硫黄含有物質が元素硫黄を含む、請求項1に記載の複合カソード。

26. 前記硫黄含有物質が炭素硫黄ポリマー物質を含む、請求項1に記載の複合カソード。

27. 前記硫黄含有物質が炭素硫黄ポリマー物質であり、ここで該炭素硫黄ポリマー物質のポリスルフィド部分のmが¹6以上の整数である、請求項26に記載の複合カソード。

28. 前記炭素硫黄ポリマー物質のポリマー骨格鎖が共役セグメントを含む、請求項26に記載の複合カソード。

29. 前記ポリスルフィド部分-S_n-がその一方または両方の末端硫黄原子で、前記炭素硫黄ポリマー物質のポリマー骨格鎖の側基に共有結合している、請求項26に記載の複合カソード。

30. 前記ポリスルフィド部分-S_n-が、該ポリスルフィド部分の末端硫黄原子の共有結合によって、前記炭素硫黄ポリマー物質のポリマー骨格鎖中に組み込まれている、請求項26に記載の複合カソード。

31. 前記炭素硫黄ポリマー物質が75重量%を越える硫黄を含む、請求項26に記載の複合カソード。

32. バインダー、電解質、および伝導性添加剤からなる群から選択される1種

またはそれ以上の物質をさらに含む、請求項1に記載の複合カソード。

33. ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、エチレンプロピレンジエンゴム、ポリエチレンオキシド、**UV**硬化性アクリレート、**UV**硬化性メタクリレート、および**UV**硬化性ジビニルエーテルからなる群から選択される1種またはそれ以上のバインダーをさらに含む、請求項1に記載の複合カソード。

34. 伝導性炭素、黒鉛、金属箔、金属粉、および伝導性ポリマーからなる群から選択される1種またはそれ以上の伝導性添加剤をさらに含む、請求項1に記載の複合カソード。

35. 請求項1から34のいずれか一項に記載の複合カソードの調製方法であって：

(a) 前記電気活性な遷移金属カルコゲニドを液体媒体中に溶解または分散させる工程；

(b) 工程(a)から得られる組成物に前記電気活性な硫黄含有カソード物質を添加する工程；

(c) 工程(b)から得られる組成物を混合して、該電気活性な硫黄含有カソード物質を溶解または分散させる工程；

(d) 工程(c)から得られる組成物を適切な基材上にキャストする工程、または工程(c)から得られる組成物を成型する工程；

(e) 工程(d)から得られる組成物から液体の一部または全部を除去して、固体複合カソード構造を提供する工程；および

(f) 工程(e)の複合カソード構造を100℃以上の温度まで任意に加熱する工程、を包含する方法。

36. 請求項1から34のいずれか一項に記載の複合カソードの調製方法であって：

(a) 前記電気活性な遷移金属カルコゲニドを液体媒体中に溶解または分散させる工程；

(b) 工程(a)から得られる組成物に前記電気活性な硫黄含有カソード物質を添加する工程；

(c) 工程 (b) から得られる組成物を混合して、該電気活性な硫黄含有カソード物質を溶解または分散させる工程；

(d) 工程 (c) から得られる組成物をゲル化剤に接触させて、ゾルゲルを形成する工程；

(e) 工程 (d) から得られる組成物を適切な基材上にキャストする工程、または工程 (d) から得られる組成物を成型する工程；

(f) 工程 (e) から得られる組成物から液体の一部または全部を除去して、固体複合カソード構造を提供する工程；および

(g) 工程 (f) の複合カソード構造を100℃以上の温度まで任意に加熱する工程、を包含する方法。

37. 請求項1から34のいずれか一項に記載の複合カソードの調製方法であって；

(a) 前記電気活性な遷移金属カルコゲニドを液体媒体中に溶解させる工程；

(b) 工程 (a) から得られる組成物をゲル化剤に接触させる工程；

(c) 工程 (b) から得られる組成物に前記電気活性な硫黄含有カソード物質を添加する工程；

(d) 工程 (c) から得られる組成物を混合して、該電気活性な硫黄含有カソード物質を溶解または分散させる工程；

(e) 工程 (d) から得られる組成物を適切な基材上にキャストする工程、または工程 (d) から得られる組成物を成型する工程；

(f) 工程 (e) から得られる組成物から液体の一部または全部を除去して、固体複合カソード構造を提供する工程；および

(g) 工程 (f) の複合カソード構造を100℃以上の温度まで任意に加熱する工程、を包含する方法。

38. 請求項1から34のいずれか一項に記載の複合カソードの調製方法であって；

(a) 前記電気活性な硫黄含有カソード物質を含む組成物で電流コレクタ基板をコーティングし、そして該組成物を乾燥または硬化させて該電流コレクタ基板

上に固体の電気活性なカソード層を形成する工程；

(b) 前記電気活性な遷移金属カルコゲニドを液体媒体中に溶解または分散させる工程；

(c) 工程 (b) から得られる組成物で該電気活性なカソード層をコーティングし、そして該組成物を乾燥または硬化させて、該電気活性なカソード層の外表面を被覆する該電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物の固体層を形成する工程、を包含する方法。

39. 請求項1から34のいずれか一項に記載の複合カソードの調製方法であって；

(a) 前記電気活性な硫黄含有カソード物質を含む組成物で電流コレクタ基板をコーティングし、そして該組成物を乾燥または硬化させて該電流コレクタ基板上に固体の電気活性なカソード層を形成する工程；

(b) 前記電気活性な遷移金属カルコゲニドを液体媒体中に溶解または分散させる工程；

(c) 工程 (b) から得られる組成物をゲル化剤と接触させて、それによってゾルゲルを形成する工程；および

(d) 工程 (c) から得られる組成物で該電気活性なカソード層をコーティングし、そして該組成物を乾燥または硬化させて、該電気活性なカソード層の外表面を被覆する該電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物の固体層を形成する工程、を包含する方法。

40. 電流発生電池であって、

(a) アノード；

(b) 請求項1から34のいずれか一項に記載の複合カソード；および

(c) 該アノードと該複合カソードとの間の電解質を含む、電流発生電池。

41. 前記電池が、前記電気活性な硫黄含有カソード物質の比容量に対して、前記電気活性な遷移金属カルコゲニド1g当たり150mAhを越える比容量の上昇を示

す、請求項40に記載の電池。

42. 前記電池が、前記電気活性な硫黄含有カソード物質の比容量に対して、前記電気活性な遷移金属カルコゲニド1g当たり200mAhを越える比容量の上昇を示す、請求項40に記載の電池。

43. 前記電池が、前記電気活性な硫黄含有カソード物質の比容量に対して、前記電気活性な遷移金属カルコゲニド1g当たり300mAhを越える比容量の上昇を示す、請求項40に記載の電池。

44. 前記アノードが：

リチウム金属、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-錫合金、リチウムインターカレート炭素、リチウムインターカレート黒鉛、カルシウム金属、アルミニウム金属、ナトリウム金属、およびナトリウム合金からなる群から選択される1種またはそれ以上の物質を含む、請求項40に記載の電池。

45. 前記電解質が：

液体電解質、ゲルポリマー電解質、および固体ポリマー電解質からなる群から選択される1種またはそれ以上の物質を含む、請求項40に記載の電池。

46. 前記電解質が：

(a) ポリエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリイミド、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリシロキサン、ポリエーテルグラフト化ポリシロキサン；それらの誘導体；それらのコポリマー；それらの架橋または網目構造；それらのブレンドからなる群から選択される1種またはそれ以上の固体ポリマー電解質；および

(b) 1種またはそれ以上のイオン性電解質塩を含む、請求項40に記載の電池。

47. 前記電解質が：

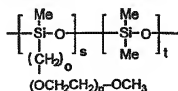
(a) ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリシロキサン、ポリイミド、ポリエーテル、スルホン化ポリイミド、パーフルオロ化膜、ジビニルポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール-ビズ-（メチルアクリレート）、ポリエチレングリコール-ビス（メチルメタクリレ

ート) ; それらの誘導体 ; それらのコポリマー ; れらの架橋または網目構造 ; それらのブレンドからなる群から選択される1種またはそれ以上の物質 ;

(b) エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルアセトアミド、アセトニトリル、スルホラン、ポリエチレングリコール、1,3-ジオキサン、グライム、シロキサン、およびエチレンオキシドグラフト化シロキサン ; それらのブレンドからなる群から選択される1種またはそれ以上のゲル化剤 ; および

(c) 1種またはそれ以上のイオン性電解質塩を含む、請求項40に記載の電池。

48. 前記ゲル化剤が次式 :



で表される物質であり、ここで

o は1以上の整数であり ;

p が0以上かつ約30未満の整数であり ; そして

比 t / s は0以上である、

請求項47に記載の電池。

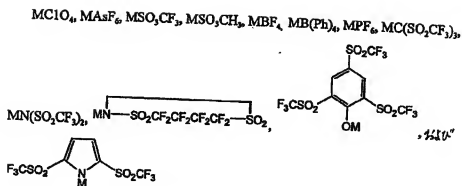
49. 前記電解質が :

(a) エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルアセトアミド、アセトニトリル、スルホラン、ポリエチレングリコール、1,3-ジオキソラン、

グライム、シロキサン、およびエチレンオキシドグラフト化シロキサン ; それらのブレンドからなる群から選択される1種またはそれ以上の電解質溶媒 ; および

(b) 1種またはそれ以上のイオン性電解質塩を含む、請求項40に記載の電池。

50. 前記電解質が、



(ここでMはLiまたはNa)

からなる群から選択される1種またはそれ以上のイオン性電解質塩を含む、請求項40に記載の電池。

51. 電流発生電池の形成方法であって：

- (a) アノードを提供する工程；
- (b) 請求項1から34のいずれか一項に記載の複合カソードを提供する工程；および
- (c) 該アノードと該複合カソードとの間に電解質を挟入する工程を包含する、方法。

【発明の詳細な説明】

複合カソード、新規複合カソードを含む化学電池、
およびそれらを製造するプロセス

関連出願

本出願は、1996年5月22日出願の米国仮特許出願番号60/018,155に対する優先権を主張する。

技術分野

本発明は、一般にカソードならびに充電式電流発生電池の分野に関する。より詳細には、本発明は、複合カソードに関する。この複合カソードは、(a)電気活性な硫黄含有カソード物質（この電気活性な硫黄含有カソード物質は、その酸化状態において式 $-S_m-$ （ここで m は3以上の整数である）のポリスルフィド部分を含む）；および(b)電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物を含む。この遷移金属カルコゲニド組成物は上記電気活性な硫黄含有カソード物質を被包し、そしてこの遷移金属カルコゲニド組成物は上記電気活性な硫黄含有カソード物質のアニオン性還元生成物の輸送を遅延させる。本発明はまた、そのような複合カソードの製造方法、そのような複合カソードを含む電池、およびそのような電池の製造方法に関する。

背景

本出願の全体を通して、種々の刊行物、特許、および公開特許出願が、引用を明示して言及される。本出願中で言及されるこれらの刊行物、特許、および公開特許明細書の開示は、本発明が関連する分野の水準をより詳細に説明するために、本特許の開示中に参考として援用される。

バッテリーが発達するにつれ、そしてとくにリチウムバッテリーが種々の用途でより広く受け入れられるにつれて、安全で長時間持続する高エネルギーのバッテリーの必要性が、より重要になってきた。近年、高エネルギーの一次バッテリー

ーおよび二次バッテリーのための高エネルギー密度のカソード活性物質およびアノード物質としてのアルカリ金属の開発に、かなりの注目が集まっている。リチウムおよびナトリウムの薄膜バッテリーの製造のためのいくつかのタイプのカソ

ード物質が、当該分野において公知である。最も広く研究されているグループは、遷移金属カルコゲニドを含む金属性物質または無機物質であり、例えば米国特許第4,009,052号に記載のような、アノードとしてアルカリ金属を用いる二硫化チタンである。また、カソード活性なカルコゲニドの中でも、米国特許第4,049,879号は遷移金属リンカルコゲニドを列挙し、そして米国特許第3,992,222号は、 FeS_2 と種々の金属スルフィドとの混合物を電気活性カソード物質として用いる電池を記載する。米国特許第3,639,174号はリチウムアルミニウム合金アノードと、電解質中への溶解度が低い、硫化第二銅、酸化第一銅、炭酸第二銅などのような可逆カソード減極剤とを用いる一次および二次ボルタ電池を記載する。米国特許第4,576,697号は、アルカリ金属非水性二次バッテリーにおける、一般式 $\text{M}_n\text{X}_2\text{C}$ （ここでMはTi、V、Cr、Fe、Zr、およびTaからなる群から選択される遷移金属；Xは硫黄；およびnは1-2）を有する、炭素含有のインターカレート可能な(intercalatable)層状または層をもつ(layered or lamellar)遷移金属カルコゲニドから構成される電気活性カソード物質を記載する。イオン伝導性および電子伝導性の選択された遷移金属カルコゲニドを他の非伝導性電気活性カソード物質と組み合わせて使用したカソードを含む、高エネルギー密度固体状電池が、米国特許第4,258,109号に記載される。

リチウムバッテリーおよびナトリウムバッテリーにおける使用のために開示された他のタイプのカソード物質は、伝導性ポリマーのような有機物質である。有機タイプのカソード物質のさらなるタイプは、元素硫黄、有機硫黄および炭素硫黄組成物から構成される物質であり、ここで硫黄部分とアルカリ金属との可逆電気化学から高エネルギー密度が達成される。Changらの米国特許第4,143,214号は、 C_vS （ここでvは約4から約50までの数値である）を含むカソードを有する電池を記載する。Changらの米国特許第4,152,491号は、カソード活性物質が複数の炭素モノスルフィド単位を有する1つ以上のポリマー化合物を含む、電流発生電池に関する。この炭素モノスルフィド単位は、一般に(CS)のように記載され、こ

こでwは少なくとも5の整数であり、そして少なくとも50であり得、そして好ま

しくは少なくとも100である。

Perichaudらの米国特許第4,664,991号は、一次元の電気伝導性ポリマーおよびそのポリマーと電荷移動錯体を形成する少なくとも1つのポリ硫化鎖を含む有機硫黄物質を記載する。Perichaudらは、2成分を有する物質を使用する。1つの成分は伝導または伝導性(conducting or conductive)のポリマーであり、これはポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンおよびこれらの置換誘導体からなる群から選択される。他方の成分は、ポリ硫化鎖であり、これは上記伝導性ポリマーに対して電荷移動関係にある。このポリ硫化鎖は、高温で硫黄を伝導性ポリマーと共に熱して、無限長の $\cdots\text{S-S-S-S}\cdots$ の付加鎖を形成することによって形成される。

関連のアプローチにおいて、ArmandらのPCT出願(PCT/FR84/00202)は、 $Z_q(\text{CS}_2)_n$ 単位を含むポリアセチレン- α -ポリ硫黄の誘導体を記載する。ここでZは水素、アルカリ金属、または遷移金属であり、qは0から用いられる金属イオンの価数と等しい値までの範囲の値を有し、rの値は0より大きく1以下の範囲であり、そしてnは特定されていない。これらの誘導体は、ポリテトラフルオロエチレンまたはポリトリフルオロクロロエチレンを硫黄の存在下アルカリ金属で還元するか、あるいはポリアセチレンを一塩化硫黄の蒸気で220℃で硫化することによって形成される。

米国特許第5,441,831号は、式 $(\text{CS}_x)_n$ の炭素硫黄化合物の1種またはそれ以上を含むカソードを備えた電流発生電池に関し、ここでxは1.2から2.3までの値をとり、そしてnは2以上である。

De Jongheらの米国特許第4,833,048号および4,917,974号は、式 $(\text{R}(\text{S})_y)_n$ の有機硫黄化合物から作成されるカソード物質のクラスを記載し、ここでy=1から6；n=2から20であり、そしてRは1個から20個の炭素原子を有する1種またはそれ以上の異なる脂肪族または芳香族の有機部分である。Rが脂肪族鎖である場合、その鎖と会合した1つまたはそれ以上の酸素、硫黄、窒素またはフッ素原子もまた含まれ得る。脂肪族鎖は、直鎖または分岐鎖、飽和または不飽和であり得る。脂肪族鎖または芳香環は置換基を有し得る。カソード物質の好ましい形態は、

単純な二量体、すなわち(RS)₂である。有機部分Rが直鎖または分枝鎖の脂肪族鎖の場合、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシアルキル、アルキルチオアルキル、またはアミノアルキル基のような部分およびそれらのフッ化誘導体が包含され得る。有機部分が芳香族基を含む場合、その基は、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基(フッ素置換誘導体を包含する)を含み得、そして環はまた1つまたはそれ以上の窒素、硫黄、または酸素であるヘテロ原子もまた含み得る。

De Jongheらによって開発された電池において、バッテリーの放電の間の主要なカソード反応はジスルフィド結合の切断と再形成である。ジスルフィド結合の切断はRS⁻イオン性錯体の形成に関連する。De Jongheらによって研究された有機硫黄物質は、このジスルフィド結合の形成および切断に際して、重合(二量化)および解重合(ジスルフィド開裂)を受ける。電池の放電の間に起こる解重合は、より低分子量の重合種および単量体種、すなわち可溶性のアニオン性有機スルフィドを生む結果となり、これは電解質中に溶解して得、そして自己放電ならびに容量低下を引き起こし得、その結果、この有機硫黄物質のカソード活性物質としての有用性が著しく損なわれ、そして結局、完全な電池不良へと至らしめる。結果は、J. Electrochem. Soc., 138巻、1891-1895頁(1991)に記載のように、最大で約200の深放電(deep discharge)-充電サイクル、より典型的には100未満のサイクルを有する、不十分なサイクル寿命である。

元素硫黄、有機硫黄および炭素硫黄物質を含むカソードを備えた電池の顕著な欠点は、可溶性スルフィド、ポリスルフィド、有機スルフィド、炭素スルフィドおよび/または炭素-ポリスルフィド(以下、アニオン性還元生成物という)がカソードから電池のそれ以外の部分(rest)中に溶解し、そして過剰に外部拡散することに関する。このプロセスはいくつもの問題を引き起こす：高い自己放電率、カソード容量の損失、活性電池成分に対する電気的接触を損なう電流コレクタおよび電線の腐食、アノードの機能不全を引き起こすアノード表面の汚染、ならびに、イオン輸送を損ない、かつ電池中の内部抵抗を大幅に上昇させるに至る、電池の膜セパレータの孔の目詰まり。

電気活性遷移金属カルコゲニドを含む複合カソードは、典型的には、電気活性

物質、ポリマー、伝導性充填剤、および他の固体物質が、カソード層中にランダムに凝集または分布したものとして記載されている。これらの均一な複合カソードに対する例外において、米国特許第4,576,883号、第4,720,910号、および第4,808,496号は、ポリマーとリチウム塩のような無機塩と任意に伝導性炭素とを含むポリマー性のシェル(shell)中に五酸化バナジウムのような電気活性遷移金属カルコゲニドの球体がコア物質として被包されたものを含む、複合カソードを開示する。これらの球体は乳化プロセスまたはスプレー乾燥プロセスによって調製される。しかし、これらの遷移金属カルコゲニドによる被包の引用文献においては、還元種の輸送の遅延に関してはなんら言及されず、元素硫黄または硫黄含有電気活性有機物質の使用に関してはなんら言及されず、あるいは組み合わせられる物質の、球体以外の他の形状に関してはなんら言及されていない。

Broadheadらの米国特許第3,791,867号は、遷移金属カルコゲニドの層状構造中に存在する電気活性物質として元素硫黄を含むカソードを備えた電池を記載する。この特許は、電解質溶媒による元素硫黄電気活性物質の可溶化および輸送の防止に関する。電気活性物質の可溶性還元種、例えば可溶性スルフィドの形成に関して何ら言及はなく、あるいはこれらの可溶性還元種を電解質層中および電池の他の部分中に輸送する手段による遅延および制御についても何ら言及はない。この特許の遷移金属カルコゲニドはスルフィドおよびセレンドに限られており、そして遷移金属酸化物を含まない。これらは複合カソードを提供するために、硫黄層から完全に隔てられた層として存在していてもよく、あるいは粉体状で硫黄と共にプレスされていてもよい。この複合カソード中の有機硫黄物質、炭素硫黄物質、またはポリマー性バインダーについて何ら言及はない。また、電気活性遷移金属カルコゲニドを元素硫黄電気活性物質と共に使用することによる、改良された容量およびバッテリーサイクルの安定性ならびに寿命について何ら言及はない。

Oyamaらの米国特許第5,324,599号は、ジスルフィド有機硫黄またはポリオルガノジスルフィド物質を、米国特許第4,833,048号に記載のように、伝導性ポリマーと組み合わせて、あるいは伝導性ポリマーで化学誘導体化して含む、複合カソードを開示する。この伝導性ポリマーは、多孔質の繊維状構造を取り得、そして

その孔の中にジスルフィド化合物を保持し得るものとして記載されている。Tono

muraの日本国公開特許公報第08-203530号は、ジスルフィド有機硫黄物質と伝導性ポリマーとしてポリアニリンとを含む複合カソードに、酸化バナジウムのような電気活性金属酸化物を任意に添加することを記載する。日本国公開特許公報番号08-124570は、有機ジスルフィド化合物、電気活性金属酸化物および伝導性ポリマーの交互層(alternative layer)を、主伝導性ポリマーの層と共に有する、層状カソードを記載する。

ポリオルガノジスルフィド物質の溶解問題を、伝導性の電気活性物質と組み合わせるか、あるいはこれで化学誘導体化によって克服するための同様のアプローチにおいて、Viscoらの米国特許第5,516,598号は、1つまたはそれ以上の金属-硫黄結合を有する金属-有機硫黄電荷移動物質を含む複合カソードを開示し、ここで金属の酸化状態は正電極またはカソードの充放電で荷電される。この金属イオンは該物質に高い電気伝導性を提供するが、ポリオルガノジスルフィド物質の単位重量当たりのカソードエネルギー密度および容量を著しく低下させる。このエネルギー密度の低下は有機硫黄物質の誘導体を溶解問題の克服に使用する場合の短所である。ポリオルガノスルフィド物質は、米国特許第5,324,599号の伝導性ポリマー有機硫黄誘導体と同様に、金属有機硫黄誘導体物質としてカソード中に組み込まれ、そしておそらく、このポリマー物質内における金属と硫黄との残余の化学結合が、高度に可溶性のスルフィドまたはチオレートアニオン種の形成を妨げる。しかし、これらの引用文献中には、カソードの充電または放電の間に形成される実際の可溶性還元スルフィドまたはチオレートアニオン種の輸送の遅延に関する言及はない。また、これらの引用文献中には、ポリオルガノジスルフィド物質の溶解問題の解決における遷移金属カルコゲニド(酸化物を包含する)の有用性に関する言及はない。そのかわり、遷移金属カルコゲニドは、その公知の技術である、リチウムイオンを含む電気活性カソード挿入物質に特に限定して言及されており、これはポリオルガノジスルフィド物質と共に用いる有用性はなく、そしてこれらの文献中に記載されている電荷移動物質に比べて電気伝導性が顕著に低い。

元素硫黄、有機硫黄、および炭素硫黄カソード物質、またはそれらの誘導体および組み合わせを含む高エネルギー密度な充電池の製造について提案されて

いる種々のアプローチにも関わらず、カソードコンパートメントから電池中の他のコンパートメントへのアニオン性還元生成物の外部拡散を遅延させ、電気活性カソード物質の活用度(utilization)と電池効率を向上させ、そして多数回のサイクルにわたって高い容量を有する充電池を提供する、物質および電池設計が依然必要とされている。

従って、本発明の目的は、利用可能な電気化学的エネルギーの高い活用度を示し、そして多数回の充放電サイクルにわたってこのエネルギー容量を顕著に損失することなく保持する、電気活性な硫黄含有カソード物質を高いローディングで含む複合カソードを提供することにある。

本発明の他の目的は、アルカリ金属イオンを硫黄含有カソード中へおよびイオン含有カソードから高選択的に輸送させ、カソードから電池中へのアニオン性還元生成物の外部拡散を遅延させる、充電池で使用するための、複合カソード、複合カソード物質、および複合カソード設計を提供することにある。

本発明のさらなる目的は、そのような複合カソードの製造のための便利な方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、そのような複合カソードを含み、そしてより改良された自己放電特性、長寿命、改良された容量、および高い製造信頼性を示す、エネルギー貯蔵型の充電池バッテリー電池を提供することにある。

発明の要旨

本発明の1つの局面は、化学電池(electrochemical cell)において使用するための複合カソードに関する。このカソードは：

(a) 電気活性な硫黄含有カソード物質であって、ここで該電気活性な硫黄含有カソード物質がその酸化状態において式 $-S_m-$ のポリスルフィド部分を含み、ここでmが3以上の整数である、硫黄含有カソード物質；および

(b) 電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物であって、上記電気活性な硫黄含有カソード物質を被包し、そして上記電気活性な硫黄含有カソード物質のアニ

オン性還元生成物の輸送を遅延させる、遷移金属カルコゲニド組成物を含む。この電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物は式 $M_j Y_k (OR)_l$ の電気活性な遷移金属

カルコゲニドを含み、ここで：Mは遷移金属であり；Yは各々、同一または相異なり、酸素、硫黄、またはセレンであり；Rは有機基であり、そして各々、同一または相異なり；jは1から12の範囲の整数であり；kは0から72の範囲の数であり；lは0から72の範囲の数であり；ただし、kとlとが同時に0であることはない。1つの実施態様において、jは1から6の範囲の整数であり；kは0から13の範囲の数であり；そして、lは0から18の範囲の数である。

1つの実施態様において、上記電気活性な遷移金属カルコゲニドの遷移金属はTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Hf、Ta、W、Re、Os、およびIrからなる群から選択される。

1つの実施態様において、上記電気活性な遷移金属カルコゲニドは、 TiS_2 、 Cr_2S_3 、 MoS_2 、 $MoSe_2$ 、 MnS_2 、 NbS_2 、 VS_2 、 V_2S_3 、 WS_2 、および $V_2O_5S_3$ からなる群から選択される。

1つの実施態様において、Yは酸素である。1つの実施態様において、上記電気活性な遷移金属カルコゲニドは、 MoO_2 、 MnO_2 、 NbO_3 、 V_2O_5 、 WO_3 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 V_2O_4 、 $(OCH(CH_3)_2)_n$ 、および V_2O_4 からなる群から選択される。

1つの実施態様において、lは0より大きく、上記有機基は、各々1個から18個の炭素を含む、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルカノン基、アルカノール基、およびアルコキシ基からなる群から選択される。1つの実施態様において、lは0より大きく、そして上記有機基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、三級ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、オクチル、エチルヘキシル、イソオクチル、ドデシル、シクロヘキシル、デカヒドロナフチル、フェニル、メチルフェニル、エチルフェニル、ヘキシルフェニル、ドデシルフェニル、イソプロピルフェニル、ベンジル、フェニルエチル、ナフチル、アセチル、およびアセトアセチロネートからなる群から選択される。

1つの実施態様において、Mは、V、Nb、Cr、Mo、Mn、W、およびTaからなる群から選択され；Yは酸素であり；Rはエチル、イソプロピル、ブチル、アセチル、およびアセチルアセトネートからなる群から選択され；jは1から7未満の範囲の整数であり；kは1から14未満の範囲の数であり；そしてlは約1.5以下

である。

1つの実施態様において、上記電気活性な遷移金属カルコゲニドの遷移金属はVである。1つの実施態様において、上記電気活性な遷移金属カルコゲニドの遷移金属はVであり、Yは酸素である。1つの実施態様において、上記電気活性な遷移金属カルコゲニドは酸化バナジウムである。1つの実施態様において、上記電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物は、酸化バナジウムを含むエーロゲルまたは酸化バナジウムを含むキセロゲルを含む。1つの実施態様において、上記電気活性な遷移金属カルコゲニドは V_2O_5 である。1つの実施態様において、上記電気活性な遷移金属カルコゲニドはバナジウムアルコキシドである。1つの実施態様において、上記電気活性な遷移金属カルコゲニドは酸化バナジウムイソプロポキシドである。

1つの実施態様において、上記電気活性な遷移金属カルコゲニドは上記複合カソード中に2重量%から70重量%までの量で存在する。1つの実施態様において、上記電気活性な遷移金属カルコゲニドは上記複合カソード中に5重量%から50重量%までの量で存在する。1つの実施態様において、上記電気活性な遷移金属カルコゲニドは上記複合カソード中に5重量%から40重量%までの量で存在する。

1つの実施態様において、上記電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物は電気活性な遷移金属カルコゲニドを含むエーロゲルまたはキセロゲルを含む。1つの実施態様において、上記電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物は、電気活性な硫黄含有カソード物質を該電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物中に含浸することによって、上記電気活性な硫黄含有カソード物質を被包する。1つの実施態様において、上記電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物は、上記電気活性な硫黄含有カソード物質の外表面の界面層として存在する。1つの実施態様において

、複合カソードは：(a)電気伝導性基材上の第一コーティングであって、上記電気活性な硫黄含有カソード物質を含む、第一コーティング；および(b)該第一コーティング上の第二コーティングであって、上記電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物を含む、第二コーティングを含む。1つの実施態様において、上記第二コーティングは、上記電気活性な遷移金属カルコゲニドを $2.5\text{g}/\text{m}^2$ より多く含む。

む。

1つの実施態様において、上記硫黄含有物質は元素硫黄を含む。

1つの実施態様において、上記硫黄含有物質は炭素硫黄ポリマー物質を含む。

1つの実施態様において、上記硫黄含有物質は炭素硫黄ポリマー物質であり、ここで該炭素硫黄ポリマー物質のポリスルフィド部分の m は6以上の整数である。

1つの実施態様において、上記炭素硫黄ポリマー物質のポリマー骨格鎖は共役セグメントを含む。1つの実施態様において、上記ポリスルフィド部分 $-S_n-$ はその一方または両方の末端硫黄原子で、上記炭素硫黄ポリマー物質のポリマー骨格鎖の側基に共有結合している。1つの実施態様において、上記ポリスルフィド部分 $-S_n-$ は、該ポリスルフィド部分の末端硫黄原子の共有結合によって、上記炭素硫黄ポリマー物質のポリマー骨格鎖中に組み込まれている。

1つの実施態様において、上記炭素硫黄ポリマー物質は75重量%を越える硫黄を含む。

1つの実施態様において、複合カソードは、バインダー、電解質、および伝導性添加剤からなる群から選択される1種またはそれ以上の物質をさらに含む。1つの実施態様において、複合カソードは、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、エチレンプロピレンジエン(EPDM)ゴム、ポリエチレンオキシド、UV硬化性アクリレート、UV硬化性メタクリレート、およびUV硬化性ジビニルエーテルからなる群から選択される1種またはそれ以上のバインダーをさらに含む。1つの実施態様において、複合カソードは、伝導性炭素、黒鉛、金属箔、金属粉、および伝導性ポリマーからなる群から選択される1種またはそれ以上の伝導性添加剤をさらに含む。

本発明の他の局面は、化学電池に使用するための本明細書中に記載のような複合カソードの調製方法に関する。

1つの実施態様において、上記方法は：

(a) 上記電気活性な遷移金属カルコゲニドを液体媒体中に溶解または分散させる工程；

(b) 工程(a)から得られる組成物に上記電気活性な硫黄含有カソード物質を添加する工程；

(c) 工程(b)から得られる組成物を混合して、該電気活性な硫黄含有カソード物質を溶解または分散させて、所望のコンシステンシーおよび粒径分布を有する組成物を形成する工程；

(d) 工程(c)から得られる組成物を適切な基材上にキャストする工程、または工程(c)から得られる組成物を成型する工程；

(e) 工程(d)から得られる組成物から液体の一部または全部を除去して、固体複合カソード構造を提供する工程；および

(f) 工程(e)の複合カソード構造を100℃以上の温度まで任意に加熱する工程、を包含する。

1つの実施態様において、上記方法は：

(a) 上記電気活性な遷移金属カルコゲニドを液体媒体中に溶解または分散させる工程；

(b) 工程(a)から得られる組成物に上記電気活性な硫黄含有カソード物質を添加する工程；

(c) 工程(b)から得られる組成物を混合して、該電気活性な硫黄含有カソード物質を溶解または分散させて、所望のコンシステンシーおよび粒径分布を有する組成物を形成する工程；

(d) 工程(c)から得られる組成物をゲル化剤に接触させて、ゾルゲルを形成する工程；

(e) 工程(d)から得られる組成物を適切な基材上にキャストする工程、または工程(d)から得られる組成物を成型する工程；

(f) 工程(e)から得られる組成物から液体の一部または全部を除去して、所望の形状または形態の固体またはゲル様の複合カソード構造を提供する工程；
および

(g) 工程(f)の複合カソード構造を100℃以上の温度まで任意に加熱する工程、を包含する方法。

1つの実施態様において、上記方法は：

(a) 上記電気活性な遷移金属カルコゲニドを液体媒体中に溶解させて、所望の粘度のゾルゲルを形成する工程；

(b) 工程(a)から得られる組成物をゲル化剤に接触させる工程；

(c) 工程(b)から得られる組成物に上記電気活性な硫黄含有カソード物質を添加する工程；

(d) 工程(c)から得られる組成物を混合して、該電気活性な硫黄含有カソード物質を溶解または分散させ、所望のコンシステンシーおよび粒径分布を有する組成物を形成する工程；

(e) 工程(d)から得られる組成物を適切な基材上にキャストする工程、または工程(d)から得られる組成物を成型する工程；

(f) 工程(e)から得られる組成物から液体の一部または全部を除去して、所望の形状または形態の固体またはゲル様の複合カソード構造を提供する工程；
および

(g) 工程(f)の複合カソード構造を100℃以上の温度まで任意に加熱する工程、を包含する。

1つの実施態様において、上記方法は：

(a) 上記電気活性な硫黄含有カソード物質を含む組成物で電流コレクタ基板をコーティングし、そしてこの組成物を乾燥または硬化させて該電流コレクタ基板上に固体またはゲルタイプの電気活性なカソード層を形成する工程；

(b) 上記電気活性な遷移金属カルコゲニドを液体媒体中に溶解または分散させる工程；

(c) 工程(b)から得られる組成物で上記電気活性なカソード層をコーティ

ングし、そして該組成物を乾燥または硬化させて、この電気活性なカソード層の外表面を被覆する電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物の固体層を形成する工程、を包含する。

1つの実施態様において、上記方法は：

(a) 上記電気活性な硫黄含有カソード物質を含む組成物で電流コレクタ基板をコーティングし、そしてこの組成物を乾燥または硬化させて該電流コレクタ基板上に固体またはゲルタイプの電気活性なカソード層を形成する工程；

(b) 上記電気活性な遷移金属カルコゲニドを液体媒体中に溶解または分散させる工程；

(c) 工程(b)から得られる組成物をゲル化剤と接触させて、それによってゾル-ゲルを形成する工程；

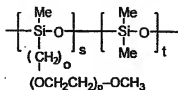
(d) 工程(c)から得られる組成物で上記電気活性なカソード層をコーティングし、そして該組成物を乾燥または硬化させて、この電気活性なカソード層の外表面を被覆する電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物の固体層を形成する工程、を包含する方法。

本発明の他の局面は、(a) アノード；(b) 本明細書中に記載のような複合カソード；および(c) このアノードとこの複合カソードとの間の電解質を含む、電流発生電池に関する。

1つの実施態様において、上記電池は、上記電気活性な硫黄含有カソード物質の比容量に対して、上記電気活性な遷移金属カルコゲニド1g当たり150mAhを越える比容量の上昇を示す。1つの実施態様において、上記電池は、上記電気活性な硫黄含有カソード物質の比容量に対して、上記電気活性な遷移金属カルコゲニド1g当たり200mAhを越える比容量の上昇を示す。1つの実施態様において、上記電池は、上記電気活性な硫黄含有カソード物質の比容量に対して、前記電気活性な遷移金属カルコゲニド1g当たり300mAhを越える比容量の上昇を示す。1つの実施態様において、上記アノードは、リチウム金属、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-錫合金、リチウムインターカレート炭素、リチウムインターカレート黒鉛、カルシウム金属、アルミニウム金属、ナトリウム金属、およびナト

リウム合金からなる群から選択される1種またはそれ以上の物質を含む。1つの実施態様において、上記電解質は、液体電解質、ゲルポリマー電解質、および固体ポリマー電解質からなる群から選択される1種またはそれ以上の物質を含む。1つの実施態様において、上記電解質は、(a) ポリエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリイミド、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリシロキサン、ポリエーテルグラフト化ポリシロキサン；それらの誘導体；それらのコポリマー；それらの架橋または網目構造；それらのブレンドからなる群から選択される1種またはそれ以上の固体ポリマー電解質；および(b) 1種またはそれ以上のイオン性電解質塩を含む。1つの実施態様において、上記電解質は、(a) ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリシ

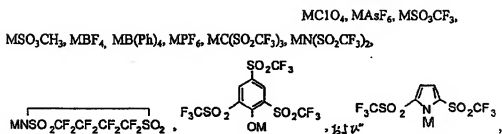
ロキサン、ポリイミド、ポリエーテル、スルホン化ポリイミド、パーフルオロ化膜(NafionTM樹脂)、ジビニルポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールビス(メチルアクリレート)、ポリエチレングリコールビス(メチルメタクリレート)；それらの誘導体；それらのコポリマー；それらの架橋または網目構造；それらのブレンドからなる群から選択される1種またはそれ以上の物質；(b) エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルアセトアミド、アセトニトリル、スルホラン、ポリエチレングリコール、1,3-ジオキサン、グライム、シロキサン、およびエチレンオキシドグラフト化シロキサン；それらのブレンドからなる群から選択される1種またはそれ以上のゲル化剤；および(c) 1種またはそれ以上のイオン性電解質塩を含む。1つの実施態様において、上記ゲル化剤は次式：



で表される物質であり、

ここでoは1以上の整数であり；pは0以上かつ約30未満の整数であり；そしてt/sは0以上である。1つの実施態様において、上記電解質は；(a) エ

チレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルアセトアミド、アセトニトリル、スルホラン、ポリエチレングリコール、1,3-ジオキソラン、グライム、シロキサン、およびエチレンオキシドグラフト化シロキサン；それらのブレンドからなる群から選択される1種またはそれ以上の電解質溶媒；および(b) 1種またはそれ以上のイオン性電解質塩を含む。1つの実施態様において、上記電解質は、



(ここでMはLiまたはNa) からなる群から選択される1種またはそれ以上のイオン性電解質塩を含む。

本発明の他の局面は、方法であって：(a) アノードを提供する工程；(b) 本明細書中に記載のような複合カソードを提供する工程；および(c) 該アノードと該複合カソードとの間に電解質を封入する工程を包含する、電流発生電池の形成方法に関する。

図面の簡単な説明

図1は、電気活性な硫黄含有カソード物質が電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物の薄いコーティングで被包されたカソードの構成を含む、電流コレクタ上の複合カソードを示す。これらの「コアシェル(core-shell)」の電気活性カソード物質は、伝導性添加剤および/または電解質を含むバインダーを任意に用いて、複合カソードにまとめられる。

図2は、電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物が、電気活性な硫黄含有カソード粒子の境界で界面層として残る、電流コレクタ上の複合カソードの構成を示す。

図3は、電流コレクタ上のカソード設計を示す。ここで、電気活性な硫黄含有カソード物質のコーティングは、電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物の層でコートされるか、あるいは含浸される。

図4は、電流コレクタ上のカソード設計を示す。ここで、電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物はエールゲルまたはキセロゲルであり、そして高度に多孔質、

繊維質、および超微細なスポンジ様の網目構造を形成し、そこに電気活性な硫黄含有カソード物質が包埋または被包されている。遷移金属カルコゲニド組成物のマトリックスは任意にバインダー、電解質、および伝導性添加剤を含み得る。

図5は、実施例5に記載のような本発明の複合カソードのサイクリックボルタンモグラムを示す：(a)初期走査、および(b)第二走査。

図6は、実施例3および6に記載の複合カソード物質、リチウムアノード、ならびにテトラエチレングリコールジメチルエーテル(TEGDME)およびリチウムトリフレートの電解質を含むバッテリー電池の25℃での放電曲線を示す。

図7は、実施例6に記載の複合カソードを含むバッテリー電池の充電-放電曲線を示す。

図8は、サイクリングの後、バッテリー電池から取り出した液体電解質の紫外(UV)可視吸収スペクトルを示す：(a)電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物を含まない硫黄および炭素カソードを含むバッテリー電池からの電解質、および(b)同じ硫黄および炭素質物と、電気活性な V_2O_5 物質とを含む本発明の複合カソードを含む同様のバッテリー電池からの電解質。曲線(c)は、サイクリング前の電解質のスペクトルを示す。

図9は、実施例10に記載の充電式バッテリー電池についての容量対サイクル数のプロットである。

図10は、実施例16に記載の遷移金属カルコゲニド組成物を含む表面バッテリーコーティングあり(●)および(■)なしの充電式バッテリーについての、比容量対サイクル数のプロットである。

発明の詳細な説明

本発明の1つの局面は、新規な高エネルギー密度の複合カソードに関する。このカソードは：

(a) 元素硫黄、有機硫黄および炭素硫黄組成物、ならびにそれらの誘導体および組み合わせからなる群から選択される1種またはそれ以上の物質を含む電気活性な硫黄含有カソード物質；および

(b) 1種またはそれ以上の電気活性な遷移金属カルコゲニドを含む、電気活

性な遷移金属カルコゲニド組成物

から構成される。

1つの実施態様において、本発明は化学電池で使用するための複合カソードに関する。このカソードは：

(a) 電気活性な硫黄含有カソード物質であって、本明細書中に記載のように、ここで該電気活性な硫黄含有カソード物質がその酸化状態において式-S_m-のポリスルフィド部分を含み、ここでmが3以上の整数である、硫黄含有カソード物質；および

(b) 電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物であって、上記電気活性な硫黄含有カソード物質を被包し、そして上記電気活性な硫黄含有カソード物質のアニオン性還元生成物の輸送を遅延させる、遷移金属カルコゲニド組成物を含む。

電気活性な遷移金属カルコゲニドは、電解質から電気活性な硫黄含有カソード物質へのアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属のカチオンの輸送を可逆的に促進し、そしてまた、複合カソードから電解質または電池の他の層または部分へのアニオン性還元生成物の輸送を効率的に遅延させる（例えば、上記複合カソードの外側への上記硫黄含有物質のアニオン性還元生成物の輸送を遅延させる）。それゆえ、遷移金属カルコゲニド組成物は、電気活性な硫黄含有カソード物質を効果的に被包または包埋し、そして／あるいは電池の充電および放電の際に発生する可溶性スルフィド種を効果的に捕捉する。従って、本発明の複合カソードは、高いエネルギー密度および低いアニオン性還元生成物の外部拡散を提供する。

本発明の複合カソードは、有機タイプの電気活性な硫黄含有カソード成分を含み、そして、高いエネルギー貯蔵容量、長寿命、および低い自己放電速度が必要とされる、電解電池、充電式バッテリー、燃料電池などにおける使用に特に好適である。

電気活性な遷移金属カルコゲニド

本発明の複合カソードは、式 $M_j Y_k (OR)_l$ の1種またはそれ以上の電気活性な遷移

金属カルコゲニドを含む電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物を含む。ここで

Mは遷移金属であり；

Yは各々、同一または相異なり、酸素、硫黄、またはセレンであり；

Rは有機基であり、そして各々、同一または相異なり；

jは1から約12の範囲の整数であり；

kは0から約72の範囲の数であり；そして

lは0から約72の範囲の数であり；

ただし、kとlとが同時に0であることはない。

ここでこの電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物は、電気活性な硫黄含有カソード物質を有効に被包または包埋する。

1つの実施態様において、電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物は、電気活性な遷移金属カルコゲニドから本質的に構成される。1つの実施態様において、電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物はさらに、本明細書中に記載されるような添加剤（例えば、バインダー、充填剤、および／または電解質）を含む。

電気活性な遷移金属カルコゲニドは、電解電池中の電解質から電気活性な硫黄含有カソード物質へのアルカリ金属イオンおよび／またはアルカリ土類金属イオンの輸送を可逆的に促進し、そしてまた、複合カソードから電解質あるいは電池の他の層または部分へのアニオン性還元生成物の輸送を遅延させる。従って、有用な電気活性な遷移金属カルコゲニドは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオンの挿入および輸送を許容するが、アニオン性還元生成物の輸送を遅延また

は妨害するようなものである。

本明細書中において使用される用語「電気活性な」物質は、充電または放電の電気化学的反応に関与する物質である。本明細書中において使用される用語「電気活性な遷移金属カルコゲニド」は、可逆のリチウム挿入能を有する電気活性な物質であり、ここで遷移金属は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Nb、Mo、Ta、W、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Os、およびIrからなる群から選択される少なくとも1種であり、そしてカルコゲニドは、O、S、およびSeからなる群から選択される少なくとも1種である。

本発明の複合カソードで使用される好ましい電気活性な遷移金属カルコゲニドの例は、実験式 $M_jY_k(COR)_l$ の遷移金属カルコゲニドである。ここで：

Mは遷移金属であり；

Yは各々、同一または相異なり、酸素、硫黄、およびセレンからなる群から選択され；

Rは有機基であり、そして各々、同一または相異なり、そしてアルキル、アリール、アリーールアルキル、アルキルアリーール、アルカノン、アルカノール、およびアルコキシ基（それぞれ、1～約18の炭素を含む）の群から選択され；

jは1から約12の範囲の整数であり；

kは0から約72の範囲の数であり；そして

lは0から約72の範囲の数であり；

ただし、kとlとが同時に0であることはない。

好ましい電気活性な遷移金属カルコゲニドのさらなる例は、

MがTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Hf、Ta、W、Re、Os、およびIrからなる群から選択され；

Yが各々、同一または相異なり、そして酸素および硫黄からなる群から選択され；

Rが各々、同一または相異なり、そしてメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、三級ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、オクチル、エチルヘキシル、イソオクチル、ドデシル、シクロヘキシル、デカヒ

ドロナフチル、フェニル、メチルフェニル、エチルフェニル、ヘキシルフェニル、ドデシルフェニル、イソプロピルフェニル、ベンジル、フェニルエチル、ナフチル、アセチル、およびアセトアセチロネート ($-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$) からなる群から選択され；

j が1 から約6 の範囲の整数であり；

k が0 から約13の範囲の数であり；そして

l が0 から約18の範囲の数であり；

ただし k と l とが同時に 0 であることはない、

遷移金属カルコゲニドである。

好ましい電気活性な遷移金属カルコゲニドのさらなる例は、

M が V、Nb、Cr、Mo、Mn、W、および Ta からなる群から選択され；

Y が酸素であり；

R がエチル、イソプロピル、ブチル、アセチル、およびアセチルアセトネートからなる群から選択され；

j が1 以上かつ7 未満の範囲の整数であり；

k が1 以上かつ14 未満の範囲の数であり；そして

l が約1.5以下である、

遷移金属カルコゲニドである。

本発明の実施における有用な電気活性な遷移金属カルコゲニドのさらなる例は、

Cr_2O_3 , CrO_3 , Cr_3O_8 , CrS_2 , Cr_2S_3 , CoO_2 , CoS_2 , Co_3S_4 , Co_4S_7 , CuO , Cu_2O , CuSe , CuS , Ti_2O_3 , TiO_2 , TiS_2 , TiS_3 , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_4 , V_2O_5 , V_3O_7 , V_6O_{13} , $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot x$, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x$, $\text{V}_2\text{O}_6 \cdot x$, $(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_x$, V_2S_3 , VSe_2 , MnS_2 , MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnS , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeSe , FeS , FeS_2 , NiO , NiSe , NiS_2 , NiS , Y_2O_3 , Y_2S_3 , NbS_2 , NbO , NbO_2 , Nb_2O_5 , NbSe_2 , NbSe_3 , MoO_3 , MoO_5 , MoSe_2 , MoS_2 , MoS_3 , Rh_2O_3 , RhO_2 , PdO , PdS , HfO_2 , Ta_2O_5 , TaS_2 , $\text{WO}_2 \cdot x$, WO_3 , WSe_2 , WS_2 , ReO_2 , Re_2O_7 , ReS_2 , Re_2S_7 , OsO_4 , および OsO_2

である。また、有用なのは米国特許第4,576,697号に記載のような炭素含有遷移金属カルコゲニドである。

特に好ましいのは、 TiS_2 , Cr_2S_3 , MoS_2 , MoSe_2 , MoO_3 , MnO_2 , MnS_2 , Nb_2O_5 , NbS_2 , VS_2 , V_2O_5 , V_2S_5 , WO_3 , WS_2 , MoO_3 , Ta_2O_5 , V_2O_4 , $(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_0.5$, V_2O_4 , および $\text{V}_2\text{O}_5\text{S}_3$

からなる群から選択される電気活性な遷移金属カルコゲニドである。

特に好ましいのは、電気活性な V_2O_5 および他の化学量論の酸化バナジウム（バナジウムオキシスルフィドを含む）である。

電気伝導性および非電気伝導性の電気活性な遷移金属カルコゲニドの両方が本発明の実施において有用である。好ましい電気活性な遷移金属カルコゲニドは、イオン伝導性であることに加えて電気伝導性のものである。いくつかの遷移金属

カルコゲニドは固有に電気伝導性であるが、また別のものはアルカリ金属またはアルカリ土類金属のカチオンを挿入すると電気伝導性となる。両方のタイプが特に有用である。特定の理論に拘束されることは望まないが、本発明の複合カソード中の遷移金属カルコゲニドにおける良好な電気伝導性は、複合カソード内のより一様な電場の分布をもたらし、そのため複合カソード中の電気活性な硫黄含有カソード物質において、より一様な電荷貯蔵の分布がもたらされ、充放電特性が向上し、そして電気活性なカソード物質の全体としての容量および活用度が向上すると考えられる。さらに、電気伝導性の遷移金属カルコゲニドは、本発明の複合カソード中への非電気伝導性添加剤の配合の必要性を除外または低減し得る。特に好ましいのは、電気伝導度が約 $1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ と $1 \cdot 10^{-1} \text{ S/cm}$ との間の電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物である（S = シーメンス）。

本発明の実施における使用に好ましい電気活性な遷移金属カルコゲニドはまた、約+0.1～約+6ボルト対リチウム(volt versus lithium)の電圧範囲内で、アルカリ金属カチオンを挿入（またはインターカレート）および輸送する。特に好ましいのは、約+1.0～約+4.5ボルト対リチウムの電圧範囲内でアルカリ金属カチオンを挿入および輸送する電気活性な遷移金属カルコゲニドである。特に好ましいのは、本発明の複合カソード中で使用される電気活性な硫黄含有カソード物質の還元電位の開始と等しいかあるいはそれ以上の電位で電気活性であり、そしてまたアルカリ金属カチオンを+4.5ボルト対リチウムまでの電圧範囲内で挿

入および輸送する、電気活性な遷移金属カルコゲニドである。

また、本発明の実施において好ましいのは、独立して、あるいは電気活性な硫黄含有カソード組成物との組み合わせで、複合カソードにエネルギー貯蔵容量を提供する、電気活性な遷移金属カルコゲニドである。好ましいのは、約150mAh/gを越える追加の比エネルギー貯蔵容量を有する組成物である。特に好ましいのは、約200mAh/gを越える追加の貯蔵容量を有する組成物であり、特に好ましいのは、約300・Ah/gを越える追加の貯蔵容量を有する組成物である。

特に好ましいのは、酸化バナジウムのような、当該分野で公知のようにゾルーゲル技術（以下、記載するような技術）およびエーロゲルおよびキセロゲル処理法によって処理され得る、電気活性な遷移金属カルコゲニドである。特定の理論

に拘束されることは望まないが、ゾルーゲルタイプのプロセスで製造される複合カソードは、金属性の電流コレクタに対する附着性がさらに増し、そして良好な自己接着性能を有し、そのため複合カソードにバインダーを追加する必要性を小さくすると考えられる。さらに、ゲル中に提供されるナノスケールの多孔度が、複合カソード内で多孔性触媒表面のように作用するナノ構造の電気活性な遷移金属カルコゲニド物質を提供すると考えられる。これらの活性なナノスケールの構造は、電気活性な硫黄含有カソード物質を効果的に被包、拘束、または捕捉し、ならびに、電池の放電の際に生成するアニオン性還元生成物を効果的に拘束または複合体化し、それによってそれらがカソード構造から電池中に拡散することを遅延する。これを裏付けて、酸化バナジウムゾルのゼータ電位に関する実験データは、ゾルの性質がカチオン性であることを示す。従って、液体電解質の存在下における電池中で、電気活性な遷移金属カルコゲニドゾル（例えば酸化バナジウムゾル）から形成される対応のゲル粒子は、アニオン性還元生成物が複合カソード層の外側に輸送されることを妨害または遅延し得ることが予期される。さらに、電気活性な遷移金属カルコゲニドは可逆的な金属イオンの輸送を促進するので、その多孔性の触媒表面はその表面上での電気活性な硫黄含有カソード物質の酸化還元反応を促進し得、それによって電気活性物質の容量およびサイクル性能（cycleability）の両方を増強し得る。これは、電気活性な遷移金属カルコゲニド

組成物がイオン伝導性であることに加えて固有に電気伝導性である場合に、特に当てはまる。それゆえ、本発明の複合カソード中の遷移金属カルコゲニドはその性能に着目すると高度に多機能であると考えられる。

電気活性な硫黄含有カソード物質

本発明の実施において有用な電気活性な硫黄含有カソード物質の性質は非常に広範囲であり得る。元素硫黄および硫黄含有有機物質の電気活性特性は当該分野で周知であり、その性質には、バッテリー電池の放電またはカソード還元サイクルの際にリチウム化またはリチウムイオンスルフィドを可逆的に生成することが包含される。

電気活性な硫黄含有カソード物質の例は、米国特許第4,143,214号に記載のよ

うな一般式C_vSの炭素-硫黄組成物であり、ここでvは約4から約50の数値である。電気活性な硫黄含有カソード物質の他の例は、米国特許第4,152,491号に記載のような、一般に(CS)_w（ここでwは少なくとも5の整数である）として記述され得る複数の炭素モノスルフィド単位を有する1つまたはそれ以上のポリマー化合物を含む物質である。

さらなる例は、式(CS_x)_n、(CS₂)_n、および(C₂S₂)_nの1つまたはそれ以上の炭素硫黄化合物を含むものである。一般式Iの組成物



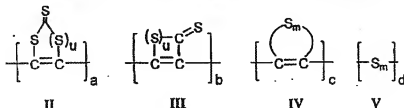
1

（ここで、xは1.2から2.3の値を取り、そしてnは2以上の整数である）は、米国特許第5,441,831号に記載されている。さらなる例は、米国特許第5,601,947号および米国特許出願番号第08/729,713号に記載のような、一般式Iにおいてxが2.3より大きく約50までの範囲であり、かつnが2以上のものである。これらの物質は任意に高い割合で元素硫黄またはポリ硫黄成分を取り込み得、これは電解電池における電気化学的還元の際に、物質の単位重量当たり非常に高い貯蔵容量を提供する。本発明の実施における他の硫黄含有組成物の例は、J.Amer.Chem.Soc.1995、117、11270-11277でJ.J.CollmanおよびW.C.Troglerにより記載され

るような、二硫化炭素から作成される式(CS₂)_nの物質である。これらの種々の炭素硫黄物質はバッテリー電池においてカソード物質として使用される場合、電気活性な硫黄含有カソード物質の電気化学的リサイクル性能および容量を改良するために、任意に伝導性成分、電解質、およびバインダーと混合され得る。

式Iの物質は、上述の米国特許第5,601,947号および米国特許出願第08/729,713号に記載のように、処理(work-up)の前に長い反応時間を取って、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチルピロリジノン、ヘキサメチルホスホルアミドなどのような適当な溶媒中で、ナトリウムまたはリチウムのようなアルカリ金属による二硫化炭素の還元によって調製され得る。約41時間を越え

る反応時間によって、約86wt%と98wt%との間の硫黄を含む元素組成を有する電気活性な炭素硫黄カソード物質が提供される。好ましい組成物は約90wt%と98wt%との間の硫黄を含む元素組成を有する組成物である。この方法で作成される物質の詳細な構造は完全に決定されていないが、入手可能な構造情報はこの一般式の物質が式II~Vの構造単位の1つ以上から構成されることを示唆する。



ここでmは各々、同一または相異なり、そして2より大きく、uは各々、同一または相異なり、そして1以上であり、そして上記炭素硫黄ポリマーまたはポリ炭素スルフィド(PCS)物質を含む相対量a、b、c、およびdは広範囲に変化し得、そして合成法に依存する。高い電気化学的容量の好ましいPCS組成物は、ポリマー骨格に組み込まれそして付加した相当量のポリスルフィド種-(S_m)-を含む組成物である。特に好ましい組成物はmが平均で6以上のものである。これらの組成物の重要な特徴は、ポリマー骨格構造が、ポリ硫黄側基の電気化学的酸化および還元の際の電子輸送を促進し得る共役セグメントを含むことである。

電気活性な炭素硫黄カソード物質のさらなる例は一般式VIの組成物である。

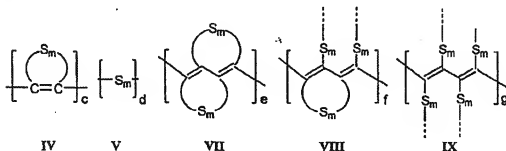


VI

米国特許第5,529,860号および米国特許出願番号08/602,323に記載のように、ここで z は1より大きく約100までであり、そして n は2以上である。この物質もまた高い割合の元素硫黄およびポリ硫黄成分を含み得、これが電解電池の電気化学的還元の際に、物質の単位重量当たり非常に高い貯蔵容量を提供する。これらの炭素硫黄物質はバッテリー電池中でカソード物質として使用される場合、この電気活性なカソード物質の電気化学的リサイクル能力および容量をさらに改善

するために、任意に伝導性成分、ポリマーバインダーおよび電解質と混合され得る。

式VIの物質は前述の米国特許第5,529,860号および米国特許出願番号08/602,323に記載されるように、アセチレンと金属アミド（例えばナトリウムアミドまたはナトリウムジイソプロピルアミド）、および元素硫黄をアンモニア液のような適切な溶媒中で反応させることによって調製され得る。このような物質の詳細な構造は完全に決定されていないが、入手可能な構造情報は、これらの組成物が1つまたはそれ以上の式IV~V、VII~IXの構造単位から構成されることを示唆する；



ここで m は各々同一または相異なり、そして2より大きく；そしてこの物質中の c 、 d 、 e 、 f 、および g の相対量は広範囲に変化し得、そして合成法に依存する。好ましい組成物は m が3以上のものであり、特に好ましい組成物は m が平均で6以上のものである。これらの物質は典型的には、硫黄が約50wt%と98wt%と

の間の元素組成を有する。好ましい組成物は約80wt%と98wt%との間の硫黄を含む元素組成のものである。

電気活性な硫黄含有カソード物質のさらなる例は、米国特許第4,664,991号に記載のように、一次元の電子伝導性ポリマーと、そのポリマーと錯体を形成する少なくとも1つのポリ硫化鎖とを含む有機硫黄物質である。電気活性な硫黄含有カソード物質の他の例は、式 $(R(S)_y)_n$ の有機硫黄化合物を含む物質である。米国特許第4,833,048号および同第4,917,974号に記載のように、ここで $y = 1 \sim 6$; $n = 2 \sim 20$ であり、そしてRは1個から12個の炭素原子を有する1つまたはそれ以上の異なる脂肪族または芳香族有機部分である。電気活性な硫黄含有カソード

物質のさらに他の例は、米国特許第5,162,175号に記載のような一般式 $(R(S)_y)_n$ の有機硫黄ポリマーである。有機硫黄カソード物質のさらに他の例は、米国特許第5,324,599号に記載のように、ジスルフィド基を有する化合物と伝導性ポリマーとの組み合わせ、または伝導性ポリマーの有機ジスルフィド誘導体を含む物質である。有機硫黄物質のさらなる例は、米国特許第5,516,598号に記載のように、金属イオンの有機硫黄誘導体である。

従って、好ましい実施態様において、本発明の複合カソードは(a)電気活性な硫黄含有物質であって、ここで該電気活性な硫黄含有物質がその酸化状態において式 $-S_m-$ のポリスルフィド部分を含み、ここでmが3以上の整数である、硫黄含有物質；および(b)本明細書で記載するような電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物を含む。

1つの実施態様において、電気活性な硫黄含有物質は元素硫黄を含む。1つの実施態様において、電気活性な硫黄含有物質は炭素硫黄ポリマーを含む。1つの実施態様において、電気活性な硫黄含有物質は炭素硫黄ポリマーを含み、そしてmは6以上の整数である。1つの実施態様において、電気活性な硫黄含有物質は炭素硫黄ポリマーを含み、そしてその炭素硫黄ポリマーのポリマー-骨格鎖は共役セグメントを含む。1つの実施態様において、電気活性な硫黄含有物質は炭素硫黄ポリマーを含み、そしてポリスルフィド部分 $-S_m-$ は、その一方または両方の末端硫黄原子で上記炭素硫黄ポリマー物質のポリマー-骨格鎖の側基に共有結合して

いる。1つの実施態様において、電気活性な硫黄含有物質は炭素硫黄ポリマーを含み、そしてポリスルフィド部分 $-S_n-$ は、該ポリスルフィド部分の末端硫黄原子の共有結合によって上記炭素硫黄ポリマーのポリマー骨格鎖中に組み込まれている。1つの実施態様において、電気活性な硫黄含有物質は、75重量%を越える硫黄を含む炭素硫黄ポリマーを含む。

非常に驚くべきことに、本発明の複合カソードの電気活性な硫黄含有物質として元素硫黄を使用した場合、硫黄はより高度に電気化学的に活性となり、そして非常に高い可逆容量を提供することが見出された。元素硫黄を効果的に被包または捕捉することによって低い自己放電および高いサイクル寿命が提供され、そして遷移金属カルコゲニド組成物によってスルフィドの外部拡散が遅延される。

複合カソード

本発明の1つの局面は化学電池で使用するための複合カソードに関する。このカソードは：

(a) 本明細書中に記載のように、電気活性な硫黄含有カソード物質であって、ここで該電気活性な硫黄含有カソード物質がその酸化状態において式 $-S_n-$ のポリスルフィド部分を含み、ここで n が3以上の整数である、硫黄含有カソード物質；および

(b) 電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物であって、上記電気活性な硫黄含有カソード物質を被包し、そして上記電気活性な硫黄含有カソード物質のアニオン性還元生成物の輸送を遅延させる、遷移金属カルコゲニド組成物を含む。この電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物は式：



の電気活性な遷移金属カルコゲニドを含み、ここで、本明細書中に記載のように：

Mは遷移金属であり；

Yは各々、同一または相異なり、酸素、硫黄、またはセレンであり；

Rは有機基であり、そして各々、同一または相異なり；

jは1から12の範囲の整数であり；

kは0から72の範囲の数であり；および

lは0から72の範囲の数であり；

ただし、kとlとが同時に0であることはない。

本発明はまた、本発明の複合カソードの設計および構成に関する。複合カソード中の電気活性な硫黄含有カソード物質および電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物の相対的構成は重要である。いずれの場合においても、電池中のカソードコンパートメントからのアニオン性還元生成物の外部拡散を遅延させるためには、硫黄含有カソード物質は、電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物の層で、電解質あるいは電池の他の層または部分から有効に隔離されていなければならない。驚くべきことに、この層は稠密であってもよく、あるいは多孔質であってもよい。

ことが見いだされた。

1つの設計は、電流コレクタ上に載置された、電気活性な硫黄含有カソード物質、電気活性な遷移金属カルコゲニド、および任意にバインダー、電解質、および導電性添加剤の混合物を含む、組立カソードを包含する。

他の設計は、電気活性な硫黄含有カソード物質のコーティングが、カチオン輸送性の、アニオン還元生成物の輸送を遅延する遷移金属カルコゲニド組成物の薄い密着した(coherent)膜で被包または含浸された設計である。

本発明の複合カソードのさらに他の設計は、カチオン輸送性の、アニオン性還元生成物の輸送を遅延する遷移金属カルコゲニド組成物の被包層で個別にコートされた粒子状の電気活性な硫黄含有カソード物質から構成されるカソードを包含する。

本発明の1つの実施態様において、カソードは、アルカリ金属カチオン輸送性であるがアニオン性還元生成物の輸送を遅延する電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物の被包層で個別にコートされた、通常 $10\mu\text{m}$ （ミクロン）未満の直径の粒子状の硫黄含有カソード物質から構成される。このような「コア-シェル」の構成の物質から作成されるカソードを図1に図示する。ここで電流コレクタ2と接する角柱状のカソード構造1は複合カソードの緻密な粉末から構成される。各

複合カソード粒子は電気活性な硫黄含有カソード物質のコア3と電気活性な遷移金属カルコゲニドを含む遅延バリア層の外側シェル4から構成される。任意に、この複合カソードは、当業者に周知の種々のタイプのバインダー、電解質および伝導性物質を含む、充填剤5を含み得る。

本発明の他の実施態様を図2に示す。図2は電流コレクタ2と接し、そして電気活性な遷移金属カルコゲニド相7からなるマトリクス（これは任意にバインダー、電解質、および伝導性充填剤を含む）中の分散相としての電気活性な硫黄含有カソード粒子6を含む、角柱状の複合カソード構造1を示す。電気活性な遷移金属カルコゲニド相は、複合カソード中の電気活性なカソード物質から電解質へのアルカリ金属カチオンの高度に選択的かつ可逆的な輸送を促進し、そしてまた複合カソードから電解質あるいは電池の他の層または部分へのアニオン性還元生成物の輸送を遅延させる。

本発明のさらに他の実施態様は、電気活性な硫黄含有カソード物質、バインダー、電解質、伝導性添加剤のコーティングを含むカソードを電流コレクタ上に有する。この得られたカソードは1種またはそれ以上の電気活性な遷移金属カルコゲニドを含む密着したフィルムコーティングまたは含浸物で、被包されるか、あるいは他の方法で電解質層から有効に隔離されている。このようなカソードを図3に図示する。ここで電流コレクタ2と接する角柱状の硫黄含有カソード構造8は、電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物9の層で有効に被包されている。電気活性な硫黄含有カソード物質および電気活性な遷移金属カルコゲニド物質の片方または両方が、任意に、バインダー、電解質、および伝導性充填剤を含み得る。もちろん、このような複合カソードが固体電解質と組み合わせられて使用される場合、遷移金属カルコゲニドの有効層は、カソード構造全体をコーティングするよりもむしろ固体電解質とカソード構造との間に使用する必要があるのみである。

本発明のさらに他の実施態様は図4に図示される。これは電流コレクタ2と接し、そしてエーロゲルまたはキセロゲルの電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物10の高度に多孔質、繊維質、および超微細なスポンジ様の構造または網目を

含み、そこに電気活性な硫黄含有カソード物質11が包埋または被包されている、角柱状の複合カソード構造1を図示する。このようなエーロゲルおよびキセロゲル物質の繊維質の性質は、例えばChaputら、J.Non-Cryst.Solids 1995,188、11-18ならびにその中の参考文献によって記載されている。これもまた電気活性な遷移金属カルコゲニドマトリクスは任意にバインダー、電解質、および/または伝導性添加剤を含む。

図1、2、および4に図示される構造のような、電流コレクタに結合した複合カソードを用いる複合カソード構造のためには、好ましい電気活性な遷移金属カルコゲニドは、金属電流コレクタに対する良好な付着性を有する複合カソードを与えるような物質である。このような物質の使用は、複合カソードからの電流の集電を大幅に促進し得、そしてカソード構造の一体性を向上させ得る。

本発明の1つの実施態様において、複合カソードは粒子状の多孔質の電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物であり、任意に非電気活性金属酸化物（例えばシリカ、アルミナ、およびケイ酸塩）を含み、これはさらに可溶性の電気活性な硫

黄含有カソード物質で含浸される。これは、エネルギー密度および容量を、電気活性な硫黄含有カソード物質（例えば、電気活性な有機硫黄および炭素硫黄カソード物質）のみで達成される値より増加させる点で特に有益である。

複合カソード中の電気活性な遷移金属カルコゲニドおよび電気活性な硫黄含有カソード物質の相対量は、アニオン性還元生成物が周囲の媒体または層中へ外部拡散するのを有効に遅延させる一方、容量および電池効率を有効に維持または向上させるに十分な電気活性な遷移金属カルコゲニドが存在する限りは、非常に広範囲に変化し得る。典型的には、最終的な複合カソードで使用される電気活性な遷移金属カルコゲニドの量は、2wt%から約70wt%まで変化し得る。図3のような複合カソードの分離層中で使用される場合、分離層中の電気活性な遷移金属カルコゲニドの量は約5wt%から100wt%まで変化し得るのみである。好ましい複合カソードは約5wt%と50wt%との間の電気活性な遷移金属カルコゲニド化合物を含む複合カソードであり、そして最も好ましい複合カソードは約5wt%と40wt%との間の電気活性な遷移金属カルコゲニド化合物を含む。

本発明の複合カソードは、製造ならびに得られるカソードの電気特性および電気化学的特性をさらに改良させるために、非電気活性金属酸化物をさらに含み得る。このような非電気活性金属酸化物の例は、シリカ、アルミナ、およびケイ酸塩である。好ましくは、このような金属酸化物は多孔性の性質であり、そして20 m^2/g を越える高い表面積を有する。典型的には、非電気活性金属酸化物物質は、複合カソードの製造の際に遷移金属カルコゲニド中に配合または混合される。

本発明の複合カソードは、通常、その製造を改良または簡便化するため、ならびにその電気特性および電気化学的特性を改良するために、バインダー、電解質、および伝導性添加剤からなる群から選択される1種またはそれ以上の物質をさらに含み得る。同様に、このような物質は、電気活性な硫黄含有カソード物質、電気活性な遷移金属カルコゲニド、または両方のためのマトリクスとして使用され得る。

バインダー物質の選択は、複合カソード物質に対して不活性である限りは、広範囲に変化し得る。有用なバインダーは、バッテリー複合体の処理を容易にすることを可能とするような、通常ポリマー性の物質であり、そして電極製造の

当業者に一般的に公知である。有用なバインダーの例は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、フッ化ポリビニリデン (polyvinylidene fluoride) (PVDF) または

PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン (EPDM) ゴム、ポリエチレンオキシド (PEO)、UV硬化性アクリレート、UV硬化性メタクリレート、およびIV硬化性ジビニルエーテルなどのような有機ポリマーである。

有用な伝導性添加剤は電極製造の当業者に公知のものであり、複合カソード中の電気活性物質の大部分に電気接続性を与えるようなものである。有用な伝導性充填剤の例としては、伝導性炭素 (例えばカーボンブラック)、黒鉛、金属箔、金属粉末、電気伝導性ポリマーなどが挙げられる。

有用な電解質の例は、その電解質物質が複合カソード物質に対して化学的に不活性であり、そしてその電解質物質がイオンの輸送を促進する限りにおいて、イオンを貯蔵および輸送し得る任意の液体、固体、または固体様物質を包含する。

バインダーおよび伝導性充填剤が所望される場合、バインダーおよび伝導性充填剤の量は広範囲に変化し得、そして存在量は所望の性能に依存する。典型的には、バインダーおよび伝導性充填剤が使用される場合、バインダーの量は大きく変化するが、通常、複合カソードの約15wt%未満である。好ましい量は10wt%未満である。使用される伝導性充填剤の量もまた大きく変化するが、典型的には複合カソードの15wt%未満である。伝導性添加剤の好ましい量は通常12wt%未満である。

特に好ましい複合カソードは、電気活性な硫黄含有カソード物質（たとえば炭素-硫黄ポリマーまたは元素硫黄）； V_2O_5 ；伝導性炭素；およびPEOバインダーを含む複合カソードである。

複合カソードの作成方法

本発明の1つの局面は複合カソードの製造方法に関する。

1つの方法は、電気活性な硫黄含有カソード物質、電気活性な遷移金属カルコゲニド、および任意にバインダー、電解質、および伝導性充電剤を、乾燥固体として、あるいは溶媒または溶媒の混合物中のスラリーとして物理混合することによる複合カソードの製造に関する。次いで、得られる混合物は、例えば、キャストリング、コーティング、ディップコーティング、押出、カレンダ加工および当

該分野で公知の他の方法により、所望の寸法のカソード構造に製造される。

従って、1つの実施態様において、本発明は、本発明の複合カソードの調製方法に関する。この方法は：

(a) 電気活性な遷移金属カルコゲニドを液体媒体中に溶解または分散させる工程；

(b) 工程(a)から得られる組成物に電気活性な硫黄含有カソード物質を添加する工程；

(c) 工程(b)から得られる組成物を混合して、該電気活性な硫黄含有カソード物質を溶解または分散させて、所望のコンシステンシーおよび粒径分布を有する組成物を形成する工程；

(d) 工程(c)から得られる組成物を適切な基材上にキャストする工程、ま

たは工程(c)から得られる組成物を成型する工程;

(e) 工程(d)から得られる組成物から液体の一部または全部を除去して、
所望の形状または形態の固体またはゲル様の複合カソード構造を提供する工程;
および

(f) 工程(e)の複合カソード構造を100℃以上の温度まで任意に加熱する工程、を包含する。

本発明の方法で使用するのに適した液体媒体の例は、水性液体、非水性液体、およびそれらの混合物を包含する。特に好ましい液体は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、アセトン、トルエン、キシレン、アセトニトリル、およびシクロヘキサンのような非水性液体である。最も好ましい液体は、アセトン、アセトニトリル、およびジメトキシエタンからなる群から選択される液体である。

他の方法は、ゾルーゲル法による複合カソードの製造に関する。ここで、電気活性な硫黄含有カソード物質ならびに任意にバインダーおよび伝導性充填剤を、所望の電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物のゾル(溶液)を含む媒体中に懸濁または分散させ;得られる組成物をまず、ゲル化剤を添加することによってゾルーゲル(例えば、ゾルーゲル構造または連続網目様構造を有するゲル様物質)に転化し、そして得られるゾルーゲルからさらに複合カソードを作成する。

電気活性な遷移金属カルコゲニドのゾルは液体中のコロイド粒子の分散体である。電気活性な遷移金属カルコゲニドのコロイド粒子の分散体は、例えば米国特許第4,203,769号に記載の方法を包含する当該分野で公知の種々の方法によって調製され得る。ゾルから、典型的にはサブミクロンサイズの孔を有する内部連結した剛直な網目のゾルーゲルまたはゲル様物質が形成される。この網目(例えば、オキシド網目)は無機重合反応の結果である。典型的にはゾルーゲルの形成の前駆体は、遷移金属アルコキシドまたは遷移金属アセチルアセトネートのような分子誘導体である。

従って、1つの実施態様において、本発明は、本発明の複合カソードの調製方法に関し、この方法は:

(a) 電気活性な遷移金属カルコゲニドを液体媒体中に溶解または分散させる工程；

(b) 工程(a)から得られる組成物に電気活性な硫黄含有カソード物質を添加する工程；

(c) 工程(b)から得られる組成物を混合して、該電気活性な硫黄含有カソード物質を溶解または分散させて、それにより所望のコンシステンシーおよび粒子サイズ分布を有する組成物を形成する工程；

(d) 工程(c)から得られる組成物をゲル化剤に接触させて、それにより所望の粘度のゾル-ゲルを形成する工程；

(e) 工程(d)から得られる組成物を適切な基材上にキャストする工程、または工程(d)から得られる組成物を型に入れる工程；

(f) 工程(e)から得られる組成物から液体の一部または全部を除去して、所望の形状または形態の固体またはゲル様の複合カソード構造を提供する工程；
および

(g) 必要に応じて、工程(f)の複合カソード構造を100℃以上の温度まで加熱する工程、を包含する。

他の実施態様において、本発明は、本発明の複合カソードの調製方法に関し、この方法は：

(a) 電気活性な遷移金属カルコゲニド（例えば、電気活性な遷移金属アルコキシドまたは電気活性な遷移金属カルコゲニド前駆体）を液体媒体中に溶解させる工程；

(b) 工程(a)から得られる組成物をゲル化剤に接触させて、それにより所望の粘度のゾル-ゲルを形成する工程；

(c) 工程(b)から得られる組成物に電気活性な硫黄含有カソード物質を添加する工程；

(d) 工程(c)から得られる組成物を混合して、該電気活性な硫黄含有カソード物質を溶解または分散させ、それにより所望のコンシステンシーおよび粒子サイズ分布を有する組成物を形成する工程；

(e) 工程(d)から得られる組成物を適切な基材上にキャストする工程、または工程(d)から得られる組成物を型に入れる工程；

(f) 工程(e)から得られる組成物から液体の一部または全部を除去して、所望の形状または形態の固体またはゲル様の複合カソード構造を提供する工程；
および

(g) 必要に応じて、工程(f)の複合カソード構造を100℃以上の温度まで加熱する工程、を包含する。

電気活性な遷移金属カルコゲニドに効果的にゾルーゲル(例えば、ゲル様構造または網目構造)を形成させ得るゲル化剤は、化学剤(chemical agent)および物理剤(physical agent)の両方を包含する。有用な化学的ゲル化剤は、電気活性な遷移金属カルコゲニドを、使用する液体媒体中での溶解度が低い形態に転化する薬剤である。典型的な有効な化学薬剤は水、およびメタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなどのような低級アルコールである。他の有用な化学ゲル化剤は、電気活性な遷移金属カルコゲニド、酸、およびポリマーバインダーに関する非溶媒である。少量の非溶媒を添加すると、電気活性な遷移金属カルコゲニドは徐々に沈殿して、粉末またはゲル様の構造を生じる。有用な物理ゲル化剤は、加熱、冷却、光、X線、および電子線である。それゆえ、熱の適用は、ゲルを生じる網目構造の新規組成物へと導く電気活性な遷移金属化合物中のアルコキシ基または他の官能性基の分解を引き起こし得る。同様に、光、X線、または電子線の適用は、複合カソードのゲルまたは沈殿スラリーを生じさ

せるアルキル基または他の官能基の分解または架橋を引き起こし得る。

このゾルーゲル法は、少なくとも2つの異なる構成で、複合カソードを提供するために使用され得る。1つは粒子状の電気活性な硫黄含有カソード物質が電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物の層で被包される構成に関する。他方は、電気活性な硫黄含有カソード物質が電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物の連続網目または連続相中に包埋される構成に関する。遷移金属カルコゲニド相は粒子状電気活性硫黄含有カソード物質の周囲の界面境界層と見なされ得る。この境界層は内部連結したナノスケールの孔を高濃度で有する。

他の実施態様において、本発明は、本発明の複合カソードの調製方法に関し、この方法は：

(a) 電気活性な硫黄含有カソード物質を含む組成物で電流コレクタ基板をコーティングし、そしてこの組成物を乾燥または硬化させて該電流コレクタ基板上に固体またはゲルタイプの電気活性なカソード層を形成する工程；

(b) 電気活性な遷移金属カルコゲニドを液体媒体中に溶解または分散させる工程；

(c) 工程 (b) から得られる組成物で上記電気活性なカソード層をコーティングし、そして該組成物を乾燥または硬化させて、上記電気活性なカソード層の外表面を被覆する電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物の固体層を形成する工程、を包含する。

他の実施態様において、本発明は、本発明の複合カソードの調製方法に関し、この方法は：

(a) 電気活性な硫黄含有カソード物質を含む組成物で電流コレクタ基板をコーティングし、そしてこの組成物を乾燥または硬化させて該電流コレクタ基板上に固体またはゲルタイプの電気活性なカソード層を形成する工程；

(b) 電気活性な遷移金属カルコゲニドを液体媒体中に溶解または分散させる工程；

(c) 工程 (b) から得られる組成物をゲル化剤に接触させて、それにより所望の粘性を有するゾルゲルを形成する工程；

(d) 工程 (c) から得られる組成物で上記電気活性なカソード層をコーティングし、そして該組成物を乾燥または硬化させて、上記電気活性なカソード層の外表面を被覆する電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物の固体層を形成する工程、を包含する。

上記方法で使用するための電気活性な遷移金属カルコゲニドおよび電気活性な硫黄含有カソード物質の例は、先に詳述した通りである。

上記プロセスにおいて種々の成分が溶解または分散する温度は重要ではなく、そして所望の成分の溶液または分散体が液体媒体中で得られる限りは任意の温度

が使用され得る。いくつかの複合カソードの製作について、プロセス中に1つまたはそれ以上の成分の溶解が達成されるように、より高温が使用されることが所望され得る。1つまたはそれ以上の成分がゲルまたは沈殿形態から分かれ出ることを有効に引き起こすべく、次に、より低い温度が所望され得る。有用な温度は当業者が実験的にルーチンで決定され得る。好ましい温度は遷移金属カルコゲニドが液体媒体中で初期に溶解またはコロイド溶液を形成する温度である。特に好ましい温度はさらに経済的なプロセスを提供する温度である。最も好ましい温度は、さらに室温に近いかあるいはわずかに室温の上の温度である。

必要に応じて、バインダー、電解質、および伝導性充填剤が、上記方法において1つ、またはそれ以上の種々の工程、通常は、溶解、分散、または混合を伴う工程で、組成物に添加され得る。このような添加剤はしばしば付着性、密着性 (cohesion)、電流コレクタ、およびイオン輸送を促進または改良する。

上述の方法における種々の組成物の混合は、物質の所望の分散が得られる限りは種々の方法で達成され得る。適切な混合方法としては、機械的攪拌、粉碎、超音波照射、ボールミリング、サンドミリング、インピンジメントミリングなどが挙げられる。

上述の方法における種々の組成物からの液体の一部または全部の除去は、得られる生成物が所望の多孔度および/または孔サイズ分布、表面積、形状、化学組成、電流コレクタまたは他の基板などへの付着性を有する限りにおいて、種々の従来の手段で達成され得る。液体除去の有用な方法は、強制熱空気対流、加熱、赤外照射、気体流、真空、減圧、抽出などを使用する。液体除去の好ましい方法としては強制熱空気対流、真空蒸発、減圧、赤外加熱、および気体流が挙げられ

る。最も好ましい方法はこれらの好ましい技術の組み合わせを伴う。

電極成分のスラリーをキャストし、そして溶媒を除去することで、所望の厚みの薄膜およびコーティングが作成され得ることは、バッテリー電極製作の分野で周知である。電気活性な遷移金属カルコゲニドおよび電気活性な硫黄含有カソード物質のスラリーから溶媒をフラッシュ蒸発させることで、種々の粒径の微細粉末を製造することができることを当業者は理解する。本発明のプロセスによって

調製される粉末状複合カソード物質は、バッテリー電極製作の当業者に公知の技術で、ホットプレスまたはコールドプレス、電流コレクタ物質上にスラリーコーティングまたは押出しされ得る。

本発明のプロセスを用いて調製される好ましい複合カソードの例は、厚さ約25 μm までの薄膜構造、厚さ約100 μm までの電流コレクタ上のコーティング、および粉末複合構造を包含する。

図3の構成の複合カソードは、電気活性な硫黄含有カソード物質の上への電気活性な遷移金属カルコゲニド組成物の真空蒸着によっても製作され得る。 V_2O_5 および MnO_2 のような遷移金属カルコゲニド化合物のフィルムおよび膜は、同じターゲット物質を用いたスパッタリングおよび電子線蒸着(e-ビーム)を包含するいくつかの技術を用いて真空中で析出され得る。スパッタリングおよびe-ビームの両方とも、適切な化学量論を達成するために、ある酸素分圧を有する反応性蒸着として行われるプラズマスプレーもまた適用可能である。複合カソード物質が、電池のほとんどまたはすべての層について真空ウェブコーティング技術を用いる完全固体状態での電池製作において使用される場合、本発明の複合カソードの真空蒸着による作成が好ましい。

充電式バッテリー電池およびその製造方法

本発明の1つの局面は充電式の電流発生電池に関する。この電池は：

- (a) アノード、
- (b) 本発明の複合カソード、および
- (c) このアノードおよびカソードの存在下で安定な電解質を備える。

本発明の他の局面は、充電式の電流発生電池の形成方法に関する。この方法は：

- (a) アノードを提供する工程；
- (b) 本発明の複合カソードを提供する工程；および
- (c) このアノードと複合カソードとの間に電解質を封入する工程を包含する。

アノード物質は、1種またはそれ以上の金属または金属合金あるいは1種またはそれ以上の金属と1種またはそれ以上の金属合金との混合物から構成され得、ここでこの金属は、周期表のIA族およびIIA族の金属から選択される。リチウムおよびナトリウムを含むアノードが本発明のバッテリーのアノードとして有用である。アノードはまたアルカリ金属インターカレート炭素、例えば LiC_x （ここで x は2以上である）であり得る。また本発明のアノード物質として有用なのは、アルカリ金属インターカレート伝導性ポリマー、例えば、リチウム、ナトリウムまたはカリウムをドーブしたポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリキノリンなどである。適切なアノードの例としては、リチウム金属、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-錫合金、リチウム-炭素、リチウム-黒鉛、カルシウム金属、アルミニウム、ナトリウム、ナトリウム合金などが挙げられる。好ましいアノードは、リチウム金属およびリチウム-アルミニウム合金およびリチウム-錫合金からなる群から選択されるアノードである。

バッテリー電池で用いられる電解質はイオンの貯蔵および輸送のための媒体として作用し、そして固体電解質である特別の場合、これらの物質はさらにアノードとカソードとの間のセパレータ物質として作用する。その物質がアノードおよびカソードに対して化学的に不活性であり、かつその物質がアノードとカソードとの間のイオンの輸送を促進する限りにおいて、イオンを貯蔵および輸送できる任意の液体、固体、または固体様物質が使用され得る。

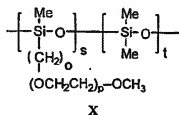
有用な電解質の例は、ポリエーテル、PEO、ポリイミド、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリシロキサン、ポリエーテルグラフト化ポリシロキサン、これらの誘導体、これらのコポリマー、これらの架橋および網目構造、これらのブレンドなど（ここに適切な電解質塩が添加される）から構成さ

れる固体電解質セパレータである。

有用なゲルポリマー電解質の例は、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリシロキサン、ポリイミド、ポリエーテル、スルホン化ポリイミド、パーフルオロ化膜(NafionTM樹脂)、ジビニルポリエチ

レングリコール、ポリエチレングリコール-ビス-(メチルアクリレート)、ポリエチレングリコール-ビス-(メチルメタクリレート)、これらの誘導体、これらのコポリマー、これらの架橋および網目構造、これらのブレンドなどから誘導されるポリマーマトリクスから調製される電解質である。

電解質のゲル化剤としての有用な溶媒または可塑剤の例としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、N-メチルアセトアミド、アセトニトリル、スルホラン、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(TEGDME)、1,2-ジメトキシエタン、ポリエチレングリコール、1,3-ジオキサン、グライム、シロキサン、およびエチレンオキシドグラフト化シロキサン；それらのブレンドが挙げられる。特に好ましい溶媒および可塑剤は、米国特許第5,362,493号に記載のような、一般式Xのエチレンオキシドおよびポリ(ジメチルシロキサン)のオリゴマーのグラフトコポリマー由来のものである：



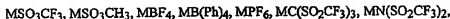
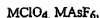
ここで o は1以上の整数であり； p は0以上かつ約30未満の整数であり；そして t/s は0以上である。 o 、 p 、 s 、および t の値は広範囲に変化し得、そしてこの液体または可塑剤の所望の特性に依存する。このタイプの好ましい薬剤は、 o が約1から5の範囲、 p が約1から20の範囲、そして t/s が0.5以上のものである。式Xの特に好ましい組成は、 o が3、 p が7、そして s に対する

t の比が1である組成である。

これらの液体または可塑剤それ自体、およびそれらのブレンドは、液体電解質を形成するための有用な溶媒であり、本発明の電池のための他の有効な電解質系を提供する。例えば、 LiAsF_6 のようなりチウム塩を含むグライムまたはスルホランは有用な液体電解質である。1,3-ジオキサンおよびTEGDMEは液体電解質のための溶媒のブレンドとして特に有用である。同様に、 LiSO_3CF_3 と共にTEGMEまたは

式Xを含む組成物は特に液体電解質として有用である。

電解質のためのイオン性電解質塩の例としては、



などが挙げられ、ここでMはLiまたはNaである。本発明の実施に有用な他の電解質は米国特許第5,538,812号に開示される。

実施例

本発明のいくつかの実施態様を以下の実施例において記載する。これは例示のために提示され、限定のためではない。

実施例 1

この実施例は本発明の複合カソードの製作を記載する。酸化バナジウムイソプロポキシド (25mL, Alfa AESAR Co.) を乾燥フラスコに入れ、そして常に攪拌しながら500mLのアセトン (水分0.5%含有) をこのアルコキシド液体に滴下した。アセトンの添加量は、最終濃度が4 g/100mLのゾル (溶液) 中の五酸化バナジウム (V_2O_5) を得ることに基づいた。酸化バナジウムイソプロポキシドとアセトンとを混合した後、水-アセトン (容量で1対10) の混合物を滴下した。水のバナジウムアルコキシドに対する総モル比は0.5であった (アセトン中に存在する水を含む)。ゾルの色は黄色から橙色であった。水のアルコキシドに対するモル

比は0.5から3.0の範囲で変化し得、引き続き所望のスラリーおよびコーティングプロセスに依存する。

電気活性な硫黄含有カソード物質のスラリーを上記で調製したゾルから作製した。必要量の硫黄を乳鉢に取り、そして比例した量のゾルをその瑪瑙乳鉢に加えた。この混合物を15分間ゆっくりとすりつぶした。次いで、乾燥炭素粉末 (Shawinigan 50AB black、以後、SABで示す) を添加し、そして追加量のアセトンを添加し、混合物を再び15分間すりつぶした。硫黄、五酸化バナジウムおよびカ

ーボンブラックについて表したスラリーの組成は以下の通りであった：硫黄80wt%、 V_2O_5 15wt%および炭素5wt%。このスラリーを、周囲雰囲気下のフード中でドクターブレードを用いてニッケル箔上に塗布した。コーティングをIRランプの下で終夜、周囲温度で乾燥した。IR乾燥後のコーティングをさらに真空オーブン中で50℃で1時間乾燥して、電流コレクタ上の複合カソードを得た。

実施例 2

この実施例において、図3に示す構成の本発明の硫黄含有複合カソードをニッケル箔電流コレクタ基板上に製作した。電気活性な硫黄含有カソード層の組成は以下の通りであった：44wt%硫黄、26wt%炭素(SAB)、および30wt%のUV硬化性バインダー（25wt%ポリエチレングリコールジメタクリレート、25wt%ポリエチレングリコールジビニルエーテル、および50wt%ポリエチレングリコールジメチルエーテルを含む）。カソード層のUV硬化の後、硫黄含有カソード層を、実施例1で調製した V_2O_5 ゾルで浸漬法を用いてコートした。2回の浸漬を行った。次に、コートされた複合カソードを真空オーブン中、60℃で1時間乾燥した。

スラリーのキャストによって得られた硫黄含有カソード層は多孔質であることが認められた。ゾル混合物は硫黄含有カソード層の孔を通して含浸し、そして孔の境界ならびに構造全体にわたって V_2O_5 ゲルの薄層を形成することが見いだされた。 V_2O_5 ゲルの粘度が低いために、より微細な孔中への含浸もまた見込まれることが理解される。

実施例 3

酸化バナジウムイソプロポキシド(12.53mL、Alpha AESAR Chemical Co.)を無水エチレングリコールジメチルエーテル(DME)中に溶解し、淡黄色の溶液を得た。次に、5mLのDME中に0.4644gの水を含む溶液4.0mLを、30分かけて20℃で、乾燥アルゴン下で攪拌しながら滴下した。得られた黄褐色のわずかに半透明なゾルを2.5時間攪拌し、そしてアルゴン正圧下で貯蔵した。このように合成したゾルの酸化バナジウム濃度は4.4g/100mLであった。このゾルに粉末硫黄および伝導性炭素を攪拌しながら加え、スラリーを作製した。使用前に、硫黄および炭素をオーブン中で各々60℃および180℃で乾燥し、そして次に乾燥室中で貯蔵した。

スラリーをボールミリング法を用いて処理した。スラリー作製のために使用するジャーおよびビーカーを110℃のオープン中で数時間乾燥し、そして乾燥室中で貯蔵した。最初に粉末状硫黄をボールミル中のバナジウムゾルと1時間混合した。次に、カーボンブラック(SAB)を加え、そしてミリングプロセスを続けた。1時間後、DME溶媒の追加量を添加して、固形分含量を約12g/100mlまで減らし、そしてミリングをさらに3時間、再び続けた。次に、周囲条件下、フード中でドクターブレード法を用いてこのスラリーをニッケル箔上にキャストした。湿潤コーティングを終夜フード中に放置して、空気乾燥させた。次にコーティングを110℃のオープン中で1時間熱処理し、そして次に真空オープン中、60℃で1時間熱処理した。乾燥した複合カソードの組成は、75wt%硫黄、15wt% V_2O_5 および10wt% C であった。

実施例 4

実施例3に記載のスラリーと同様のスラリーを、DMEの代わりに溶媒としてアセトンを含むバナジウムゾルを用いて作製した。水のアルコキシドに対するモル比は0.5であった。スラリーを作製するために使用した手順は実施例3に記載の手順と同様であり、アセトンを溶媒として用い、そしてミリング時間は15時間であった。コーティングの塗布条件、乾燥および加熱処理は実施例3に記載のものの条件と同様であった。乾燥複合カソードの組成は、80wt%硫黄、15wt% V_2O_5 および5wt%伝導性炭素であった。キャストされた複合カソード層は乾燥後、25 μm で

あった。

実施例 5

この実施例は、本発明の複合カソードを含む充填された (flooded) バッテリー電池の製作および性能を記載する。実施例1に記載の手順で作製され、Ptディスク(0.015 cm^2)を炭素、硫黄、および五酸化バナジウム複合体のスラリー中に浸漬し、次にIRランプ下で乾燥することによって調製された複合カソードを有する作用電極を、リチウム線およびリチウム箔を各々参照電極および対極として有する、分割していない化学バッテリー電池中に浸漬した。電池を、電解質グレード

のTEGDMEのリチウムトリフレートの1M溶液で満たした。

この電極の25℃で1mV/sの走査速度で記録されたサイクリックボルタモグラムの図5に示す。 δ - V_2O_5 の形成に対応する3つの準-可逆還元-酸化ピークおよび硫黄還元/酸化の2つのステップは、この物質の複合体的性質を裏付ける。1.5Vから4.4Vの間の連続的サイクリングの結果、両方の硫黄関連ピークが減少した。しかし、電極はその一体性を維持し、これは、Pt表面への改良された接着性を示す。酸化バナジウムピークの平行した増大は、おそらく五酸化バナジウムまたは混合バナジウムオキソスルフィドの ω 相の形成を伴う、ある種の物質の内部転化が生じることを思わせる。見かけカソード電位の増加をもたらすこのような内部転化は、バッテリー性能の改良のために適切である。

実施例 6

作用電極を、面積の広いPt電流コレクタ(2 cm²)を実施例3の炭素-硫黄-五酸化バナジウムのコーティングの前に最終的なスラリーに浸漬し、次にIRランプ下で乾燥して調製し、これをガラスフィルター膜で隔離された3コンパートメントの化学バッテリー電池中に浸漬した。この電池を電極グレードTEGDME中のリチウムトリフレート1M溶液で満たした。リチウム線およびリチウム箔を、各々、参照電極および対極として使用した。

作用電極を、電流密度0.1mA/cm²で静電的(galvanostatically)に充電/放電した。25℃での放電曲線を図6に示す。2回目の放電で、一回目の放電に対する

電極中間電位(electrode mid-potential)の顕著な増大が観測され得る。さらなる充電/放電曲線を図7に示す。これはサイクル数につれて容量の増大が出現することを示す。

5回の完全な充電/放電サイクルの後、作用電極コンパートメントからの電解質溶液を少量、分析のために取り出した。この溶液のUV-可視吸収スペクトルを図8において曲線(b)に示す。320-380nm領域に顕著な吸収ピークは観測されず、電解質中にスルフィドおよびポリスルフィド種が存在しないことを示す。比較のため、コントロールの硫黄含有電極を調製して、遷移金属カルコゲニド層なしでこのカソードの外部拡散挙動を比較した。コントロールカソードは、Pt電流

コレクタ(2 cm²)を50%の元素硫黄、30%のカーボンブラック(SAB)、および20%のUV硬化性バインダーを含むスラリー中に浸漬することによって作製した。UV硬化させた電極を有する電気化学電池を組立て、そして上記のように試験した。1回目の放電の後に取った電解質溶液のUV吸収スペクトルを図8に曲線(a)として示す。溶解したスルフィドおよびポリスルフィドによる約350nmの非常に強い吸収ピークが容易に観察される。図8の曲線(c)は、1回目の放電サイクルの前のこの実施例のコントロール電極および五酸化バナジウム電極の両方の電解質溶液の吸収スペクトルを示し、これは感知できる量のスルフィドおよびポリスルフィドが存在しないことを示す。

実施例 7

この実施例は、実施例1の複合カソードから構築されるボタン電池の構築および性能を記載する。ボタン電池は従来の方法によって製作された。複合カソード層の電気活性物質(硫黄)は1.36mg/cm²であった。リチウムトリフレート塩を含むTEGME電解質を液体電解質として用いた。用いたセパレータはCELGARD[®] 2500(Hoechst Celanese Corporation)であり、そしてアノードはリチウム金属であった。電池を以下の条件下で試験した：電流密度0.1mA/cm²、サイクリング電圧2.75Vから1.85V。電池容量は、初期は約504mAh/gであるが、引き続き956mAh/gまで上昇し、そして30サイクル後も減衰せず安定なままであった。

実施例 8

実施例7に記載のものと同様のボタン電池を、実施例2で製作された複合カソードを用いて構築した。電池の試験条件は以下の通りであった：電流密度0.1mA/cm²、サイクリング電圧2.75Vから1.85V、タイムリミット10時間。初期電池容量は約1382mAh/gであった。81サイクル後、容量は738mAh/gであった。

実施例 9

実施例3の複合カソードを用い、従来のボタン電池構造を用いて、ボタン電池を製作した。リチウムトリフレート塩を含むTEGMEを有する液体電解質を電解質として用いた。Celgard[®] 2500をセパレータとして用いた。この複合カソードは表1に示す電池性能を提供した。

表 1			
厚み (μm) コーティング重量 (g)	0.1 mA/cm ² での 容量 (mAh/g) (サイクル数)	0.2 mA/cm ² での 容量 (mAh/g) (サイクル数)	0.3 mA/cm ² での 容量 (mAh/g) (サイクル数)
45 μm 2 mg/cm ²	900 mAh/g (4)	450~380 mAh/g (76)	520 mAh/g (46)
50 μm 1.2 mg/cm ²	1270 mAh/g (1)	600 mAh/g (5)	データなし
25 μm 2 mg/cm ²	880 mAh/g (2)	700 mAh/g (8)	データなし

実施例 10

実施例 9 で製作したものと同様のボタン電池を、実施例 4 の複合カソードを用いて製作した。カソード層の厚みは 25 μm であり、電気活性物質としての硫黄の量は 1.0mg/cm² であった。電池性能の評価は図 9 に示す結果を与えた。0.1mA/cm² での初期容量は 1172mAh/g であり、そして 20 サイクル後の容量は 1103mAh/g であった。

実施例 11

この実施例は伝導性炭素およびポリマーバインダーを含む複合カソードの製作を記載する。元素硫黄を IKA グラインダー中で 5 秒間、粉碎した。35 ピースのセラミック円筒が入った乾燥セラミックボールミル容器 (jar) 中に、粉碎した硫黄 8.7g、1.5g の乾燥 V₂O₅ エーロゲル粉末 (バナジウムアセチルアセトネートゾルからの溶媒の超臨界抽出によって調製)、3.0g の乾燥伝導性カーボン (SAB) およびポリエチレンオキシドバインダーの 2.5wt% アセトニトリル溶液 72g を加えた。容器を密封し、そして高速度回転のボールミル上に 22 時間置いた。ミリングを停止し、そしてスラリーの試料を分析のために取り出した。平均粒径は 6.4 μm であり、そしてスラリーは Rheometrics model DSR200 で測定して粘度 1142cp (10 s⁻¹) および 58cp (740 s⁻¹) を示した。このスラリーを次に用いて、厚さ 17.5 μm のニッケル箔基板の両側の上に、各側面上で湿潤厚さ 325 μm の手引き (hand

drawn)コーティングをキャストした。コーティングを周囲条件下で終夜乾燥し、次に真空下60℃で1時間さらに乾燥した。得られた乾燥コーティングの厚みは各側面で75 μ mであり、そして電気活性カソード物質の重量は1.09mg/cm²であった。複合カソードの見かけ密度は0.496g/cm³であった。

実施例 1 2

この実施例は、実施例 1 1 の複合カソードを用いて構築されたAAサイズの電池の製作および性能を記載する。実施例 1 1 で製作された複合カソード構造の片側の上に、1枚のCelgard 2500セパレータを置き、そしてこの上に一片のリチウム箔(Cyprus, 50 μ m厚)を置いた。このサンドイッチバッテリー電極のセットを次に「ジェリーロール (jelly roll)」構造に巻き上げ、そしてAAバッテリーサイズの金属容器中に置いた。この容器を1MのTEGOME中のリチウムトリフレートを含む電解質で満たし、そして適当な内部連結を行った後、蓋で容器を密封した。次にこのバッテリー電池を400サイクルで放電および充電した。最初の放電サイクルで、総容量726mAhおよび電気活性カソード物質についての比容量が1232mAh/gであることが示された。3回目のサイクルまで、電池の総容量は387~396mAhの間でかなり安定であり、そして比容量が650~670mAh/gであった。

実施例 1 3

この実施例は、一般式VI (ここでzは4.8) の炭素硫黄ポリマーを含む複合カソードの製作を記載する。式VI (ここでzは4.8) の炭素硫黄ポリマーで粉砕された硫黄を等量で置き換えたこと以外は実施例 1 1 および 1 2 の手順に従った。得られた乾燥コーティングの厚さは各側面で44 μ mであり、そして電気活性カソード物質の重量は0.77mg/cm²であった。

最初の放電サイクルで、総容量495mAh、および電気活性カソード物質についての比容量が1269mAh/gであることが示された。5回目のサイクルまで、電池の総容量は165~218mAhの間でかなり安定であり、そして比容量が417~559mAh/gであった。

実施例 1 4

以下の手順を用いて、可溶性の電気活性な硫黄含有カソード物質種を含浸した

遷移金属カルコゲニドを調製した。

500mLのトルエンに72gの硫黄および48gの酸化バナジウムエーロゲル(aerogel)粉末を加えた。混合物を110℃で3時間、常に攪拌しながら還流した。生成物を濾過し、そしてアセトンで洗浄し、真空中90℃で4時間乾燥した。この含浸生成物の硫黄含有量は57.3wt%であった。

エーロゲルに対する硫黄の相対量を変更することで、含浸エーロゲルの硫黄含有量は50wt%から82wt%まで変化し得る。元素分析は、最終含浸生成物が少量の炭素を含むことを示した。硫黄含有量76.81wt%の硫黄含浸バナジウムエーロゲルの元素分析は、バナジウム18.49wt%、炭素0.54wt%、および酸素4.16wt% (差によって算出)であることを示した。

実施例 15

この実施例は、実施例14で記載のように調製された硫黄含浸エーロゲル粉末(電気活性物質の全体の含有量は硫黄55wt%および酸化バナジウム45wt%)を含む複合カソードの製作を記載する。硫黄含浸エーロゲルを瑪瑙乳鉢ですりつぶして、

凝集体を破壊して微細粉末を生成した。セラミック円筒を含むボールミル容器に、45gの元素硫黄、22.5gの硫黄含浸(55wt%硫黄)バナジウムエーロゲル、13.5gの炭素(SAB)、ならびに酢酸メチルおよびn-プロパノール(重量比90:10)の混合溶媒中に溶解したポリエチレンオキシドの1wt%溶液90gを加えた。スラリーの固形分含量は11wt%であった。混合物を22時間ボールミルにかけた。スラリーを、電流コレクタとしての18 μ m厚の伝導性炭素被覆アルミニウム箔(Rexam Graphics, South Hadley, MA)の両面に手引きでキャストした。コーティングを周囲条件下で終夜、そして次に真空中60℃で1時間乾燥した。得られた乾燥カソードコーティングは電流コレクタの各側面上の厚さが60~70 μ mの範囲であり、電気活性カソード物質の密度が2.1mg/cm²から2.7mg/cm²の範囲であった。電気活性物質の体積密度は293~389mg/cm³であった。

巻き上げ航サイズ電池を、4mil(0.1mm)リチウムアノードおよびTONEN[®] (Tonen Chemical Corporation)ポリオレフィンセパレータを用いてこれらのカソードか

ら製作した。電池を液体電解質（容量で1,3-ジオキソラン50%、ジグリム20%、スルホラン10%、およびジメトキシエタン(DME)20%）で満たした。この電池を、各々、 $0.32\text{mA}/\text{cm}^2$ および $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の充電および放電率でサイクルした。電池性能データは、これらのカソードが良好な容量および安定性を有することを示した。これらは、サイクリングによる容量損失が最初の50サイクルについて $0.003\sim 1.7\text{mAh}/\text{サイクル}$ の範囲の値であり、低率であることを示した。いくつかの電池においては容量は、25サイクルまで $0.32\sim 1.32\text{mAh}/\text{サイクル}$ の範囲の割合で実際に増大した。

実施例 16

この実施例は、硫黄含有の電気活性カソード物質のコーティングを電気活性な遷移金属カルコゲニドの層でコートするカソードの設計およびプロセスを記載する。電流コレクタとしての伝導性炭素被覆アルミニウム箔(Rexam Graphics, South Hadley, MA)上のスラリーコーティング（硫黄53wt%、炭素16wt%(SAB)、 V_2O_5 26wt%およびPEO 5wt%の組成）から調製されたカソードをバナジアゾルのバリア層でコートした。コーティング層は、2wt%の酸化バナジウムトリイソプロポキシ

ドおよび0.75wt%のポリエチレンオキシド(分子量5,000,000)を90:10の酢酸メチル/ n -プロパノール溶媒のブレンドに溶解し、そしてこの溶液をドクターブレード法を用いて乾燥カソードの上にハンドコーティングすることによって調製された。コーティング層の厚みは約 $10\mu\text{m}$ であり、そして層中のバナジアキセロゲルの量は 0.25 から $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ の範囲であった。バリアコーティングなしの同じカソードをコントロールとして用いた。巻き上げAA電池を、 3mil (0.075mm)リチウムアノードおよびTONEN[®]セパレータを用いて上記カソードから構築した。50%の1,3-ジオキソラン、20%のジグリム、10%のスルホランおよび20%のジメトキシエタン(DME)（容量で）から構成される液体電解質を用いた。図10は、典型的なAA巻き上げ電池についてのデータを示し、バナジアキセロゲルコートカソード（●）および未コートのコントロールカソード（■）を充放電率 $0.57\text{mA}/\text{cm}^2$ でサイクルした。このデータから、バナジアキセロゲルコーティング層はカソードの比容量およびサイクリングによる容量消失の低減に顕著な正の影響を有することが

証明された。

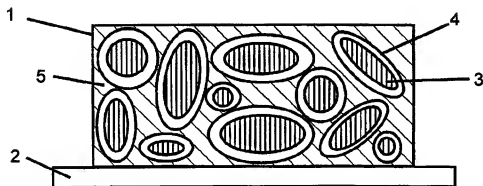
実施例 17

実施例 16 に記載のものへの第二のアプローチにおいて、非晶質のサブマイクロンバナジアエロゲル粉末を PEO ポリマーマトリクス中に 70 : 30 の重量比で分散させた。浸漬法またはドクターブレード法のいずれかにより、アセトニトリル中の固形分 4 wt% のこの混合物の分散体を実施例 16 と同様のコントロールカソードシートの表面に塗布した。コーティング層の厚みは $5 \sim 7 \mu\text{m}$ の範囲であった。これらの電池のサイクリングデータは、実施例 16 で示されたのと同様に、バナジアエロゲルオーバーコーティングなしのコントロールと比較して、同様の比容量の上昇とサイクリングにつれての容量消失の低減を示した。

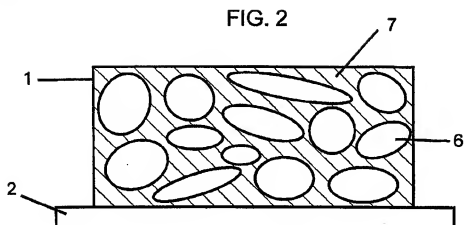
本発明を詳細に説明し、そしてその特定の実施態様を参照したが、その思想および範囲から逸脱することなく種々の変更および改変が為し得ることは当業者には明らかである。

【図 1】

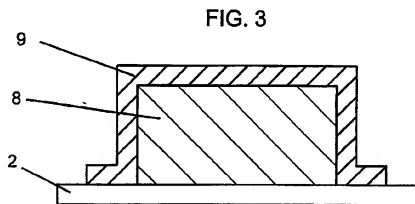
FIG. 1



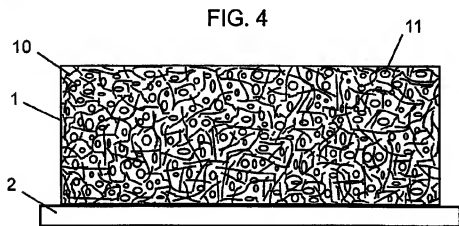
【図2】



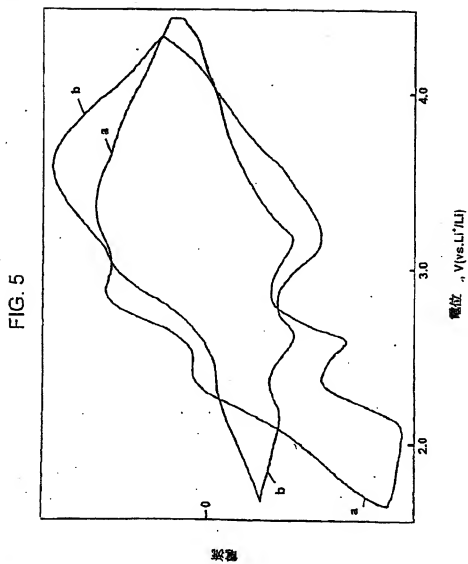
【図3】



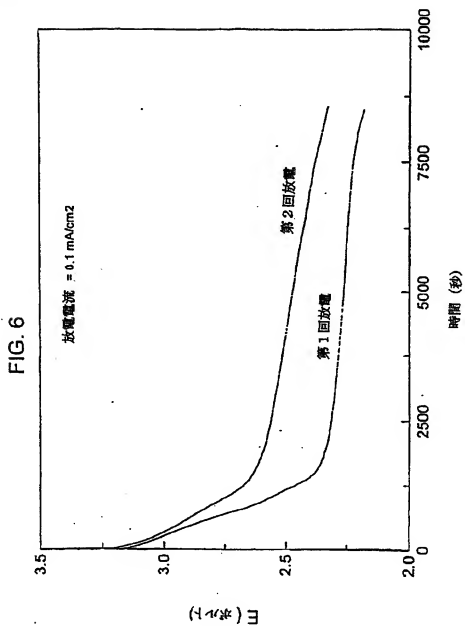
【図4】



【図5】

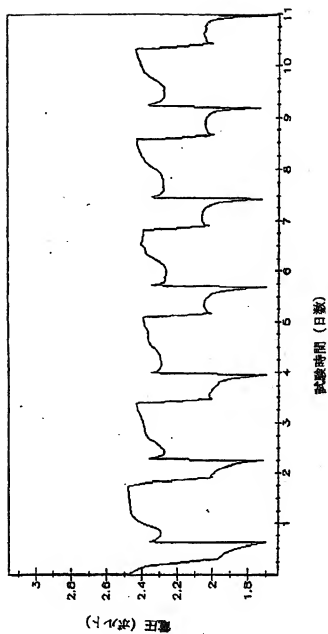


【図6】



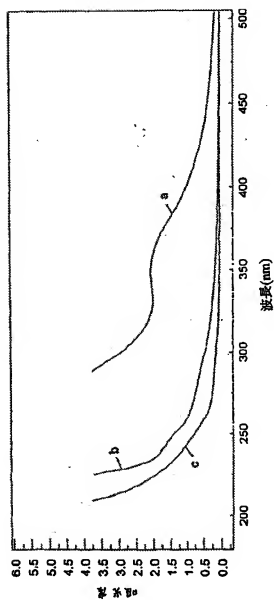
【図7】

FIG. 7

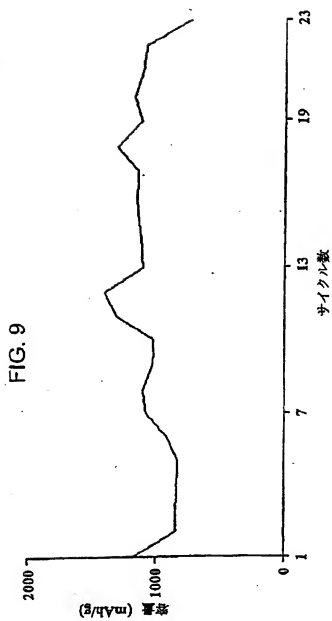


【图8】

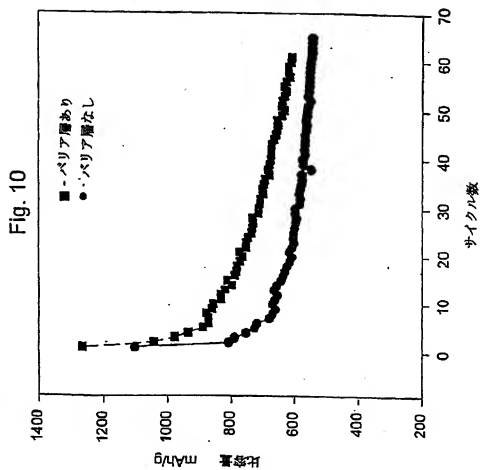
FIG. 8



【図9】



【図10】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US 97/88794	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01M/50 H01M/50 H01M/36	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01M	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic database consulted during the international search (name of database and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
X	US 5 518 841 A (SOTOMURA TADASHI ET AL) 21 May 1996 see column 5, line 56 - line 67; claims 2,5; example 7 see column 8, line 22 - line 29 - - - A EP 0 638 947 A (MOLTECH CORP) 15 February 1995 see claim 1 - - - -
	1-3,5, 10-12, 14,15, 17-19, 21, 34-36, 40,44, 45,49,51
	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specification) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in accord with the application but cited to strengthen the grounds or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other cited documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "S" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 October 1997	05.11.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 29116 Postfach 2 M - 29801 RV Rostock Tel. (49)-73 340-3000, Telex 31 851 epo ul, Fax: (49)-73 340-3016	Authorized officer Andrews, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Patent Application No.

PCT/US 97/88794

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5518841 A	21-05-96	JP 7211318 A	11-08-95
		US 5571292 A	05-11-96
EP 9638947 A	15-02-95	US 5460905 A	24-10-95
		US 5462566 A	31-10-95

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU

【要約の続き】
成する方法に関する。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成17年1月13日(2005.1.13)

【公表番号】特表2000-511342(P2000-511342A)
 【公表日】平成12年8月29日(2000.8.29)
 【出願番号】特願平9-542782
 【国際特許分類第7版】

H 0 1 M 4/60
 H 0 1 M 4/02
 H 0 1 M 4/04
 H 0 1 M 4/58
 H 0 1 M 10/40

【F I】

H 0 1 M 4/60
 H 0 1 M 4/02 C
 H 0 1 M 4/04 A
 H 0 1 M 4/58
 H 0 1 M 10/40 B

【手続補正書】
 【提出日】平成16年5月20日(2004.5.20)
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正の内容】



手続補正書

平成16年5月20日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成9年特許願第542782号

2. 補正をする者

住所 アメリカ合衆国 アリゾナ 85747-9108, ツーソン,
エス. リタ ロード 9000, ビルディング 061

名称 モルテック コーポレーション

3. 代理人

住所 〒540-6015 大阪府大阪市中央区城見一丁目2番27号
クリスタルタワー15階

氏名 (7828) 弁理士 山本 秀策

電話 (大阪) 06-6949-3910



4. 補正対象書類名

請求の範囲

5. 補正対象項目名

請求の範囲

6. 補正の内容

請求の範囲を別紙のとおり補正します。



請求の範囲

1. バッテリー電池であって、該バッテリー電池は、以下：

(a) 金属または金属イオンを含む、アノード；

(b) 以下の (i) と (i i) との混合物を含む、カソード；

(i) 元素硫黄、該金属の硫化物、および該金属のポリ硫化物のうちの少なくとも1つの形態にある硫黄を含有する、電気化学的に活性な物質、と

(i i) 伝導性物質；ならびに

(c) 該カソードの少なくともいくつかの放電生成物のための溶媒を含む、液体電解質、

を含み、

ここで該バッテリー電池は、該液体電解質が該アノードから最も離れている後側境界と、該液体電解質が該アノードの最も近くにある前側境界との間の分離距離によって特徴付けられ、ここで該分離距離は、約 $1.25\text{ }\mu\text{m}$ である、

バッテリー電池。

2. バッテリー電池であって、該バッテリー電池は、以下：

(a) 金属または金属イオンを含む、アノード；

(b) 以下の (i) と (i i) との混合物を含む、カソード；

(i) 元素硫黄、該金属の硫化物、および該金属のポリ硫化物のうちの少なくとも1つの形態にある硫黄を含有する、電気化学的に活性な物質、と

(i i) 伝導性物質；ならびに

(c) 該カソードの少なくともいくつかの放電生成物のための溶媒を含む、液体電解質、

を含み、

ここで該バッテリー電池は、該液体電解質が該アノードから最も離れている後側境界と、該液体電解質が該アノードの最も近くにある前側境界との間の分離距離によって特徴付けられ、ここで該分離距離は、約 $7.5\text{ }\mu\text{m}$ である、

バッテリー電池。

3. バッテリー電池であって、該バッテリー電池は、以下：

(a) 金属または金属イオンを含む、アノード；

(b) 以下の (i) と (i i) との混合物を含む、カソード；

(i) 元素硫黄、該金属の硫化物、および該金属のポリ硫化物のうちの少なくとも1つの形態にある硫黄を含有する、電気化学的に活性な物質、と

(i i) 伝導性物質；ならびに

(c) 該カソードの少なくともいくらかの放電生成物のための溶媒を含む、液体電解質、
を含む、

ここで該バッテリー電池は、該液体電解質が該アノードから最も離れている後側境界と、該液体電解質が該アノードの最も近くにある前側境界との間の分離距離によって特徴付けられ、ここで該分離距離は、約 $50\text{ }\mu\text{m}$ である、
バッテリー電池。

4. 請求項1に記載のバッテリー電池であって、前記電気化学的に活性な物質と伝導性物質との混合物は、電気活性な遷移金属カルコゲニドを含む、バッテリー電池。

5. 請求項1に記載のバッテリー電池であって、前記カソードは、正の電流コレクタ上に配置される、バッテリー電池。

6. 請求項1に記載のバッテリー電池であって、前記伝導性物質は、内部連結したマトリクスを含む、バッテリー電池。

7. バッテリー電池であって、該バッテリー電池は、以下：

(a) 金属または金属イオンを含む、アノード；

(b) 以下の (i) と (i i) との混合物を含む、カソード；

(i) 元素硫黄、該金属の硫化物、および該金属のポリ硫化物のうちの少なくとも1つの形態にある硫黄を含有する、電気化学的に活性な物質、と

(i i) 伝導性物質；ならびに

(c) 該カソードの少なくともいくつかの放電生成物のための溶媒を含む、液体電解質、
を含み、

ここで該バッテリー電池は、該液体電解質が該アノードから最も離れている後側境界と、該液体電解質が該アノードの最も近くにある前側境界との間の分離距離によって特徴付けられ、ここで該分離距離は、約150 μm である、
バッテリー電池。

8. 充電式バッテリー電池であって、該充電式バッテリー電池は、以下：

(a) 金属または金属イオンを含む、アノード；

(b) 元素硫黄、該金属のスルフィド、および該金属のポリスルフィドのうちの少なくとも1つの形態にある硫黄を含有する、電気化学的に活性な物質と、伝導性物質との混合物を含む、カソード；ならびに

(c) 該カソードの少なくともいくつかの放電生成物のための溶媒を含む、液体電解質、
を含み、

ここで該充電式バッテリー電池は、以下の(i)および(i i)の基準のうちの少なくとも1つによって特徴付けられる、充電式バッテリー電池：

(i) 該バッテリー電池は、少なくとも60サイクルにわたって少なくとも約35%の活用度を達成する、および

(i i) 該バッテリー電池は、2サイクル以上にわたって少なくとも約60%の活用度を達成する。

9. 請求項8に記載のバッテリー電池であって、前記電気化学的に活性な物質の混合物は、電気活性な遷移金属カルコゲニドを含む、バッテリー電池。

10. 請求項8に記載のバッテリー電池であって、該バッテリー電池は、少なくとも10サイクルにわたって少なくとも約50%の活用度を達成する、バッテリ

一電池。

1 1. 請求項 8 に記載のバッテリー電池であって、該バッテリー電池は、少なくとも 3 0 サイクルにわたって少なくとも約 4 0 % の活用度を達成する、バッテリー電池。

1 2. 請求項 8 に記載のバッテリー電池であって、前記アノードは、リチウム金属、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-錫合金、リチウムインターカレート炭素、リチウムインターカレート黒鉛、カルシウム金属、アルミニウム金属、ナトリウム金属、およびナトリウム合金からなる群から選択される 1 種またはそれ以上の物質を含む、バッテリー電池。

1 3. 請求項 8 に記載のバッテリー電池であって、前記カソードは、伝導性炭素、黒鉛、金属箔、金属粉、および伝導性ポリマーからなる群から選択される 1 種またはそれ以上の伝導性物質を含む、バッテリー電池。

1 4. 請求項 8 に記載のバッテリー電池であって、該電池は、基準 (i) においては少なくとも 6 0 サイクル、および基準 (i i) においては少なくとも 2 サイクルにわたって、少なくとも約 $0.57 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の平均電流密度で放電する、バッテリー電池。

1 5. 充電式バッテリー電池であって、該充電式バッテリー電池は、以下：

(a) 金属または金属イオンを含む、アノード；

(b) 元素硫黄、該金属の硫化物、および該金属のポリ硫化物のうちの少なくとも 1 つの形態にある硫黄を含有する、電気化学的に活性な物質と、伝導性物質との混合物を含む、カソード；ならびに

(c) 該カソードの少なくともいくつかの放電生成物のための溶媒を含む、液体電解質、を含む、

ここで該充電式バッテリー電池は、以下の(i)および(ii)の基準のうち少なくとも1つによって特徴付けられる、充電式バッテリー電池：

(i) 該バッテリー電池は、少なくとも45サイクルにわたって少なくとも約30%の活用度を達成する、および

(ii) 該バッテリー電池は、4サイクル以上にわたって少なくとも約50%の活用度を達成する。

16. 請求項15に記載のバッテリー電池であって、前記電気化学的に活性な物質の混合物は、電気活性な遷移金属カルコゲニドを含む、バッテリー電池。

17. 請求項15に記載のバッテリー電池であって、前記アノードは、リチウム金属、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-錫合金、リチウムインターカレート炭素、リチウムインターカレート黒鉛、カルシウム金属、アルミニウム金属、ナトリウム金属、およびナトリウム合金からなる群から選択される1種またはそれ以上の物質を含む、バッテリー電池。

18. 請求項15に記載のバッテリー電池であって、前記カソードは、伝導性炭素、黒鉛、金属箔、金属粉、および伝導性ポリマーからなる群から選択される1種またはそれ以上の伝導性物質を含む、バッテリー電池。

19. 請求項15に記載のバッテリー電池であって、該バッテリー電池は、該液体電解質が該アノードから最も離れている後側境界と、該液体電解質が該アノードの最も近くにある前側境界との間の分離距離によって特徴付けられ、ここで該分離距離は、約70 μm である、バッテリー電池。